ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 JUIN 1943.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'adjoint de l'opérateur linéaire non borné défini par une matrice.* Note de M. **GASTON JULIA**.

On considère, dans l'espace hilbertien $\mathcal{H}$, une suite infinie de vecteurs A_n et l'opérateur A^*X défini par $A^*X = \sum^{\infty} e_k(A_k, X)$ pour tout X tel que $\sum |(A_k, X)|^2$ converge (¹); les e_k sont une base orthonormale de $\mathcal{H}$. On a montré antérieurement (²) : 1° que l'*adjoint* A^{**} de « A^* *dans* D_{A^*} » existe certainement en tout point $T = \sum^{\infty} t_k e_k$ tel que $\varliminf_{n=\infty} \left\| \sum^{n} t_k A_k \right\| < +\infty$; 2° que, dans le domaine d''_A ainsi défini, A^{**} est un prolongement de l'opérateur A défini par $AX = \sum x_k A_k$ en tout point $X = \sum x_k e_k$ tel que $\sum x_k A_k$ converge fortement; en particulier $A^{**}e_k = A_k$ pour tout entier k. Le domaine d'existence $D_{A^{**}}$ de A^{**} est ainsi *approché par l'intérieur* ou borné inférieurement par d''_A. On va l'*approcher par l'extérieur* ou le borner supérieurement, moyennant des hypothèses supplémentaires sur la suite (A_k).

1. Supposons : 1° *que* (A_k) *ait une suite duale* (B_k) (³); 2° que la *variété* $W = [B_1, B_2, \ldots]$ *soit identique à* $V = [A_1, A_2, \ldots]$. Sans restreindre la généralité, on peut se borner à considérer la partie de D_{A^*} contenue dans V, ou, ce qui revient au même, supposer $V = \mathcal{H}$. D_{A^*} contient tous les $\sum^{n} \lambda_k B_k$ c'est-à-dire la variété $\{B_1, B_2, \ldots\}$ partout dense dans $\mathcal{H}$. Pour $X = \sum^{n} \lambda_k B_k$,

---

(¹) Ceci définit le domaine d'existence D_{A^*} de A^*.

(²) *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 221.

(³) *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 324.

ERRATA.

(Séance du 5 avril 1943.)

Note de MM. *Alphonse-Théophile Schlœsing*† et *Désiré Leroux*, Essai de conservation des graines en l'absence d'humidité, d'air et de lumière :

Page 469, ligne 3, *au lieu de* A. Guillemin, *lire* A. Guillaumin; ligne 5, *au lieu de* cas en effet, *lire* cas, en effet, ...; renvoi ([8]) au bas de la page, *au lieu de* professée, *lire* professées.

Page 470, ligne 20, *lire* Dans les deux cas, les lots.....; dernier alinéa, *au lieu de* Si l'on s'en réferre, *lire* Si l'on s'en réfère....

(Séance du 28 avril 1943.)

Note de M. *Jacques Yvon*, Calcul de l'effet Zeeman transversal d'une raie octopôle de l'hélium :

Page 586, dans le tableau des éléments de matrice, *lire*, à trois reprises, — 32 *au lieu de* 193. Les figures qui suivent sont, par suite de cette erreur, quantitativement incorrectes. Les intensités (relatives) des rayonnements étudiés sont, respectivement, pour des valeurs croissantes de la valeur de Δm, qui varie de 0 à 3, d'abord pour les composantes π, puis pour les composantes σ : 12, 0, 10, 0; 0, 1, 0, 15 (rayonnement octopolaire). 18, 16, 10, 0 ; 6, 7, 10, 15 (rayonnement dipôle forcé). 6, 8, 10, 0; 0, 1, 5, 15 (rayonnement quadrupôle forcé). Les conclusions de la comparaison avec l'expérience ne sont pas modifiées.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 JUIN 1943.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'adjoint de l'opérateur linéaire non borné défini par une matrice.* Note de M. **GASTON JULIA**.

On considère, dans l'espace hilbertien $\mathcal{H}$, une suite infinie de vecteurs A_n et l'opérateur $A^\star X$ défini par $A^\star X = \sum^{\infty} e_k(A_k, X)$ pour tout X tel que $\sum |(A_k, X)|^2$ converge [1]; les e_k sont une base orthonormale de $\mathcal{H}$. On a montré antérieurement [2] : 1° que l'*adjoint* $A^{\star\star}$ de « $A^\star$ *dans* $D_{A^\star}$ » existe certainement en tout point $T = \sum^{\infty} t_k e_k$ tel que $\varliminf_{n=\infty} \left\| \sum^{n} t_k A_k \right\| < +\infty$; 2° que, dans le domaine d''_A ainsi défini, $A^{\star\star}$ est un prolongement de l'opérateur A défini par $AX = \sum x_k A_k$ en tout point $X = \sum x_k e_k$ tel que $\sum x_k A_k$ converge fortement; en particulier $A^{\star\star} e_k = A_k$ pour tout entier k. Le domaine d'existence $D_{A^{\star\star}}$ de $A^{\star\star}$ est ainsi *approché par l'intérieur* ou borné inférieurement par d''_A. On va l'*approcher par l'extérieur* ou le borner supérieurement, moyennant des hypothèses supplémentaires sur la suite (A_k).

1. Supposons : 1° *que* (A_k) *ait une suite duale* (B_k) [3]; 2° que la *variété* $W = [B_1, B_2, \ldots]$ *soit identique à* $V = [A_1, A_2, \ldots]$. Sans restreindre la généralité, on peut se borner à considérer la partie de $D_{A^\star}$ contenue dans V, ou, ce qui revient au même, supposer $V = \mathcal{H}$. $D_{A^\star}$ contient tous les $\sum^{n} \lambda_k B_k$ c'est-à-dire la variété $\{B_1, B_2, \ldots\}$ partout dense dans $\mathcal{H}$. Pour $X = \sum^{n} \lambda_k B_k$,

---

[1] Ceci définit le domaine d'existence $D_{A^\star}$ de $A^\star$.

[2] *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 221.

[3] *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 324.

on aura $A^\star X = \sum^n e_k(A_k, X) = \sum^n \lambda_k e_k$; et si $T = \sum^\infty t_k e_k$, on aura

$$(T, A^\star X) = \sum^n \bar{t}_k \lambda_k.$$

Lorsque $T \in D_{A^{\star\star}}$, on devra donc avoir

$$(1) \qquad \left| \sum^n \bar{t}_k \lambda_k \right| \leq M \left\| \sum^n \lambda_k B_k \right\|,$$

pour une valeur fixe de M, quels que soient l'entier n et les scalaires λ_k. Il existe donc (problème des moments), un ζ (unique puisque $W = \mathcal{H}$) tel que

$$(2) \qquad (B_k, \zeta) = t_k, \quad \text{pour } k = 1, 2, \ldots, \infty \quad [1].$$

La condition nécessaire (1) peut d'ailleurs se mettre sous forme géométrique; on a $\sum^n \bar{t}_k \lambda_k = \sum^n \bar{t}_k (A_k, X) = \left(\sum^n t_k A_k, X \right)$ lorsque

$$X = \sum^n \lambda_k B_k \quad \text{et} \quad \left| \sum^n \bar{t}_k \lambda_k \right| = \| X \| . \left\| \operatorname{Proj}_X \sum^n t_k A_k \right\|, \quad \text{où} \quad \left\| \operatorname{Proj}_X \sum^n t_k A_k \right\|$$

est la longueur de la projection orthogonale du vecteur $\sum^n t_k A_k$ sur le vecteur X. La condition (1) équivaut donc à $\left\| \operatorname{Proj}_X \sum^n t_k A_k \right\| \leq M$, pour M fixe convenable, quel que soit n et quel que soit X de $\{ B_1, B_2, \ldots \}$. Lorsque X décrit la variété fermée $W_n = [B_1, \ldots, B_n]$, le maximum de $\left\| \operatorname{Proj}_X \sum^n t_k A_k \right\|$ est $\left\| \operatorname{Proj}_{W_n} \sum^n t_k A_k \right\|$, en sorte que (1) équivaut à la condition

$$(3) \qquad \left\| \operatorname{Proj}_{W_n} \sum^n t_k A_k \right\| \leq M,$$

quel que soit n; c'est une *condition nécessaire pour que* $T \in D_{A^{\star\star}}$. Décomposons orthogonalement $A_k = A_k^n + \alpha_k^n$, où $A_k^n = P_{W_n} A_k$, pour $k \leq n$, (3) revient à $\left\| \sum^n t_k A_k^n \right\| \leq M$ pour tout n, qui caractérise, comme l'on sait, les T pour lesquels le problème (2) est possible, c'est-à-dire les T de $\Delta_{B^\star}$.

2. *Réciproquement*, supposons que T satisfasse à (1) ou (3) et considérons $|(T, A^\star X)| . \| X \|^{-1}$ lorsque X décrit $W_n = [B_1, \ldots, B_n]$; cette expression n'est autre que $\left| \sum^n \bar{t}_k \lambda_k \right| . \left\| \sum^n \lambda_k B_k \right\|^{-1}$, et atteint son maximum M_n en un point

[1] Il en résulte que, si $T \in D_{A^{\star\star}}$, on a aussi $T \in \Delta_{B^\star}$, domaine des valeurs de $B^\star$; donc $D_{A^{\star\star}} \subset \Delta_{B^\star}$.

de W_n qui est la projection, sur W_n, du point ζ solution du problème des moments

$$(2)\qquad (B_k, \zeta) = t_k \qquad (k = 1, 2, \ldots \infty).$$

On a $M_n = \| \operatorname{Proj}_{W_n} \zeta \|$, croissant avec n et tendant vers $\|\zeta\|$. En tout point X de la variété non fermée $\{B_1, B_2, \ldots\}$ on a donc $|(T, A^\star X)| . \|X\|^{-1} \leq M = \|\zeta\|$.

Il en résulte que l'adjoint de « $A^\star$ *dans* $\{B_1, B_2, \ldots\}$ » ([5]) est exactement défini dans le *domaine* $\Delta_{B^\star}$ *des* $T = \sum^{\infty} t_k e_k$ *pour lesquels* $\overline{\lim_{n=\infty}} \left\| \sum^{n} t_k A^n_k \right\| < +\infty$.

Dans ce domaine, $\zeta_n = \sum^{n} t_k A^n_k$ converge faiblement vers ζ puisque $(B_k, \zeta_n) = (B_k, t_k A^n_k) = t_k$, pour $n \geq k$; donc $\lim_{n=\infty} (B_k, \zeta_n) = (B_k, \zeta)$ pour $k = 1, 2, \ldots, \infty$; mais $\zeta_n = P_{W_n} \zeta$ prouve que ζ_n *converge aussi fortement vers* ζ pour $n = \infty$. Dans ces conditions, pour tout X de W_n, on a

$$\begin{aligned}(T, A^\star X) = \sum^{n} \bar{t}_k (A_k, X) = \left(\sum^{n} t_k A_k, X \right) = \left(\sum^{n} t_k A^n_k, X \right) \\ = (P_{W_n} \zeta, X) = (\zeta, P_{W_n} X) = (\zeta, X).\end{aligned}$$

Par conséquent, *pour tout* X *de* W_n, *on aura* $(T, A^\star X) = (\zeta, X)$, *c'est-à-dire* $\zeta = A^{\star\star} T$. *Pour* X *quelconque, on aura* $(\zeta, X) = \lim (\zeta_n, X) = \lim \sum^{n} \bar{t}_k (A^k_n, X)$, *et, puisque* $A^n_k = P_{W_n} A_k$, $(A^n_k, X) = (A_k, P_{W_n} X)$; donc $\sum^{n} \bar{t}_k (A^n_k, X) = (T, A^\star P_{W_n} X)$; d'où l'on conclut $(\zeta, X) = \lim_{n=\infty} (T, A^\star P_{W_n} X)$ pour X quelconque. Lorsque $X \in D_{A^\star}$, $A^\star X$ existe ainsi que $A^\star P_{W_n} X$. Pour $n = \infty$, $P_{W_n} X$ tend fortement vers X, mais il n'en résulte pas, sans hypothèses supplémentaires, que $A^\star P_{W_n} X$ tende fortement ou faiblement vers $A^\star X$; lorsque cela se produira, il en résultera $(\zeta, X) = (T, A^\star X)$ et T appartiendra à $D_{A^{\star\star}}$ avec $\zeta = A^{\star\star} T$. On vérifie aisément que, pour $T = e_k$, $(e_k, A^\star X) = (A_k, X)$ dans tout $D_{A^\star}$, par suite $A^{\star\star} e_k = A_k$. On vérifie aussi que, si $T \in D_{A^{\star\star}}$, on a, à partir de $(T, A^\star X) = (A^{\star\star} T, X)$, en faisant $X = B_k$, $A^\star B_k = e_k$, $(B_k, A^{\star\star} T) = (e_k, T) = t_k$, donc $A^{\star\star} T$, *lorsqu'il existe, n'est autre que* ζ, *solution du problème des moments* (2), et $\Delta_{A^{\star\star}} \in D_{B^\star}$.

3. Lorsque $A^\star$ est *l'opérateur inverse d'un opérateur borné de* 4[e] *classe*, c'est-à-dire lorsque le domaine $\Delta_{A^\star}$ de ses valeurs est $\equiv \mathcal{H}$ (condition d'E. Schmidt), les B_k définissent, par $BA = \sum^{\infty} \lambda_k B_k$, fortement convergente pour tout $A = \sum^{\infty} \lambda_k e_k$ de $\mathcal{H}$, l'opérateur borné B, inverse de $A^\star$, et $D_{A^\star}$ est le domaine Δ_B

([5]) On rappelle que $\{B_1, B_2, \ldots\}$ est *contenue dans* $D_{A^\star}$, mais ne constitue pas tout $D_{A^\star}$, en général.

des valeurs de B. Tout $X \in D_{A^*}$ s'écrit alors $X = BA = \sum^{\infty} \lambda_k B_k$, fortement convergente pour $\sum |\lambda_k|^2$ convergente. Il en résulte

$$A^* X = \sum^{\infty} e_i (A_i, X) = \sum^{\infty} \lambda_i e_i = \Lambda \qquad \text{et} \qquad (T, A^* X) = \sum^{\infty} \bar{t}_i \lambda_i.$$

Considérons alors $X_n = \sum^{n} \lambda_k B_k$. Pour $n = \infty$, X_n tend fortement vers X et $A^* X_n = \sum^{n} e_i \lambda_i$ tend fortement vers $A^* X$. La relation, valable pour tout X_n dans W_n, $(T, A^* X_n) = (\zeta, X_n)$ donne pour $n = \infty$, $(T, A^* X) = (\zeta, X)$ valable pour tout X de $D_{A^*} = \Delta_B$. Dans le cas actuel $D_{A^{**}}$ *est donc bien caractérisé par la condition nécessaire et suffisante* (3) du n° 1. Il coïncide d'ailleurs avec Δ_{B^*}, comme on le voit directement en partant de $(T, Y) = (\zeta, BY)$ valable pour tout Y et tout ζ de $\mathcal{H}$, en prenant $T = B^* \zeta$. Par $X = BY$, on en tire $(T, A^* X) = [(B^*)^{-1} T, X]$ pour tout $T \in \Delta_{B^*}$ et tout X de $\Delta_B = D_{A^*}$. Par suite, $A^{**} = (B^*)^{-1}$, $D_{A^{**}} = \Delta_{B^*}$, $D_{A^*} = \Delta_B$.

4. En définitive, sous les hypothèses du n° 1, le domaine d'existence $D_{A^{**}}$ de l'adjoint A^{**} de « A^* *dans* D_{A^*} » est encadré dans les deux domaines suivants :

1° $D_{A^{**}}$ contient tous les $T = \sum^{n} t_i e_i$ pour lesquels $\underline{\lim}_{n=\infty} \left\| \sum^{n} t_k A_k \right\| < +\infty$;

2° $D_{A^{**}}$ est contenu dans le domaine des T pour lesquels $\overline{\lim}_{n=\infty} \left\| \sum^{n} t_k A_k^n \right\| < +\infty$, où $A_k^n = P_{W_n} A_k$ et $W_n = [B_1, B_2, \ldots, B_n]$. Ce domaine n'est autre que Δ_{B^*}, domaine des valeurs de l'opérateur B^*.

Avec l'hypothèse particulière $\Delta_{A^*} = \mathcal{H}$ (condition d'E. Schmidt), A^* est l'inverse d'un opérateur borné et $D_{A^{**}}$ coïncide avec le 2e domaine ci-dessus. Il serait intéressant d'obtenir d'autres cas où $D_{A^{**}}$ se définit ainsi *exactement*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la déshalogénation magnésienne des* cis-*chlorhydrines des cyclohexanediols-α substitués. Formation exclusive d'alcoylcyclohexanones par transposition semipinacolique*. Note de M. **Marc Tiffeneau**, Mlles **Bianca Tchoubar** et **Suzanne Le Tellier**.

Au cours de recherches antérieures, il a été montré ([1 a et b]) que, dans leur action sur la chloro-2 cyclohexanone et sur ses homologues, les organomagnésiens réagissent non pas sur le carbone halogéné pour donner lieu à une réaction de double échange, mais bien sur le groupe cétonique pour former normalement les dérivés magnésiens des *cis*-chlorhydrines correspondantes;

(1) Tiffeneau et Mlle Tchoubar, *Comptes rendus*, *a*, 198, 1934, pp. 941 et 1040; *b*, 199, 1934, p. 360.

ces dernières peuvent alors, soit être isolées après décomposition du complexe magnésien par l'eau, soit être transformées par chauffage du même complexe (c'est-à-dire par déshalogénation magnésienne) en alcoylcyclohexanones accompagnées d'une petite quantité d'alcoylcyclopentylcétones; celles-ci, comme celles-là, résultant d'une transposition semipinacolique avec double migration : l'une prépondérante, celle de l'alcoyle, l'autre accessoire, celle du CH^2 voisin, d'où dans ce dernier cas raccourcissement de l'anneau cyclohexanique en un anneau cyclopentanique. Il a été montré également ([1 b]) qu'en ce qui concerne cette déshalogénation magnésienne, les chloro-2 cyclohexanols *cis* et *trans* présentent des différences de comportement absolument typiques, puisque dans les mêmes conditions les *cis*, comme on l'a rapporté ci-dessus, sont transformés d'une manière prépondérante en alcoylcyclohexanones, alors que les *trans*, provenant de la fixation de ClOH sur le cyclohexène et ses homologues, sont intégralement transposés en alcoylcyclopentylcétones.

On pouvait dès lors se demander si, dans cette déshalogénation, la formation accessoire de d'alcoylcyclopentylcétone n'était pas due à la présence, dans les *cis*-chlorhydrines initiales, de petites quantités de l'isomère *trans*. Nous avons donc repris cette étude en nous efforçant d'isoler à l'état de pureté les *cis*-chlorhydrines. Celles-ci s'obtiennent, comme on le sait, par action d'une molécule d'organomagnésien sur les α-chlorocyclanones et elles sont constituées principalement par l'isomère *cis* qu'accompagne en petite quantité l'isomère *trans*.

Pour séparer ce dernier, nous avons mis à profit la grande réactivité des dérivés *trans* vis-à-vis des alcalis, alors que les *cis* ne réagissent que très lentement ([2]). Les dérivés *cis*, ainsi obtenus à l'état pur, ont été soumis à la déshalogénation magnésienne et nous avons constaté que tous conduisent exclusivement à la formation de cyclohexanones-α substituées.

I. Les halohydrines étudiées par nous comprennent, non seulement les trois chlorhydrines décrites dans nos Notes antérieures ([1]), mais aussi deux nouvelles chlorhydrines que nous avons préparées en vue de compléter les travaux anciennement effectués par divers auteurs concernant l'action de $BrMgC^2H^5$ ([3]) et de $BrMgC^4H^9$ ([4]) sur la chlorocyclohexanone. En effet, aucun de ces auteurs n'avait isolé les chlorhydrines *cis* et *trans* formées dans cette réaction, si bien que les cétones transposées obtenues étaient constituées dans chaque cas par un mélange d'une alcoylcyclohexanone et d'une alcoylcyclopentylcétone.

Nos cinq chlorhydrines ont donc été obtenues en faisant agir à froid d'une part $IMgCH^3$, $BrMgC^2H^5$ et $BrMgC^4H^9$ sur la chloro-2 cyclohexanone;

([2]) Bartlett et Rosenwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1990.

([3]) Vavon et Mitchovitch, *Bull. Soc. Chim.*, 43, 1938, p. 808; 45, 1929, p. 965.

([4]) Vavon et Guédon, *ibid.*, 47, 1930, p. 904

d'autre part $IMgCH^3$ sur la *m*- et la *p*-méthylcyclohexanone. En décomposant par l'eau on obtient un mélange des chlorhydrines *cis* et *trans* qu'on soumet à l'action de la potasse à froid pour transformer la chlorhydrine *trans* en époxyde, alors que la chlorhydrine *cis* reste intacte. Les produits ainsi formés sont séparés par distillation dans le vide. Les chlorhydrines *cis*, isolées à l'état pur, sont alors traitées par 1^{mol} de $BrMgC^2H^5$ pour obtenir le complexe magnésien et le tout est chauffé au bain-marie jusqu'à évaporation du solvant. On décompose par l'eau et on isole dans chaque cas une cétone unique dont on prépare la semicarbazone pour l'identifier avec celles déjà préparées antérieurement.

En opérant ainsi, nous avons obtenu les cinq cétones suivantes : 1° avec le *cis*-chloro-2 méthyl-2 cyclohexanol-1 ($É_{13}$ 83-84°; N_D^{20} 1,4785), la méthyl-2 cyclohexanone (semicarbazone F 189°); 2° avec le *cis* chloro-2 éthyl-1 cyclohexanol-1 ($É_{18}$ 96-100°), l'éthyl-2 cyclohexanone (semicarbazone F 165°); 3° avec le *cis*-chloro-1 butyl-1 cyclohexanol-1 ($É_{18}$ 96-99°), la butyl-2 cyclohexanone (semicarbazone F 145°); 4° avec le diméthyl-1.4 chloro-2 cyclohexanol-1 ($É_{17}$ 92-94°), la diméthyl-2.4 cyclohexanone (semicarbazone F 190°); 5° avec le diméthyl-1.3 chloro-6 cyclohexanol-1 ($É_{14}$ 88-90°), la diméthyl-2.5 cyclohexanone (semicarbazone F 170°). Il est donc parfaitement établi que la déshalogénation magnésienne des *cis*-chlorhydrines du cyclohexanediol et de ses homologues conduit à la cyclohexanone et à ses dérivés alcoylés, alors que la déshalogénation des isomères *trans* conduit aux alcoylcyclopentylcétones.

Cette constatation décisive nous conduit à admettre que, dans la déshalogénation des halohydrines des cyclanediols, il se produit, aussi bien pour les dérivés *cis* que pour les *trans*, une inversion de Walden, à la suite de laquelle il semble que la migration de l'alcoyle soit facilitée pour les isomères *cis*, alors que, pour les isomères *trans*, c'est au contraire la migration d'un CH^2 du cycle qui serait seule possible.

Cette hypothèse, que tous les faits semblent confirmer, nous a amenés à modifier légèrement les schémas que nous avons donnés antérieurement ([1 b], p. 361).

Dans le cas des chlorhydrines *cis*, examiné dans la présente Note, on voit qu'après l'inversion de Walden, c'est la migration du radical qui se trouve

CH^2—CH^2, CH^2, OH, Cl, CH^2, C—C, R, H — (−ClH) → CH^2—CH^2, CH^2, O, H, CH^2, C—C ⊕, R → CH^2—CH^2, CH^2, CH^2, CO—CH(R)

cis-Chlorhydrine.

Inversion de Walden.
Migration exclusive de R.

Alcoylcyclohexanone

facilitée. Au contraire, dans le cas des chlorhydrines *trans*, l'inversion de

Walden a pour effet d'éloigner l'alcoyle du carbone devenu positif par la perte de deux électrons, et c'est la migration du CH^2 qui seule a lieu. Ainsi,

$$\underset{trans\text{-Chlorhydrine.}}{CH^2\!\!\left\langle\begin{array}{c}CH^2-CH^2\\ \begin{array}{cc}OH & H\\ | & |\\ C & - C\\ | & |\\ R & Cl\end{array}\end{array}\right\rangle\!\! CH^2} \xrightarrow{-Cl\,H} \underset{\text{Inversion de Walden. Migration exclusive du } CH^2.}{CH^2\!\!\left\langle\begin{array}{c}CH^2-CH^2\\ \begin{array}{cc}O & \\ | & \\ C & - \overset{\oplus}{C}\\ | & |\\ R & H\end{array}\end{array}\right\rangle\!\! CH^2} \rightarrow \underset{\text{Alcoylcyclopentylcétone.}}{CH^2\!\!\left\langle\begin{array}{c}CH^2-CH^2\\ \begin{array}{cc}CO & - CH\\ | & \\ R & \end{array}\end{array}\right\rangle\!\! CH^2}$$

trans-Chlorhydrine. Inversion de Walden. Migration exclusive du CH^2. Alcoylcyclopentylcétone.

conformément aux observations faites par Bartlett ([5]), il semble que toute réaction d'élimination d'halogène ou d'hydroxyle sur un noyau cyclanique soit accompagnée d'une inversion de Walden qui précède le phénomène migrateur. Dans les deux cas (*cis* et *trans*), il y a transposition semipinacolique.

II. Une autre constatation concerne la nature *cis* ou *trans* des halohydrines formées dans l'action des organomagnésiens sur les chloro-2 cyclohexanones. Dans nos Notes de 1934 ([1]), la nature des chlorhydrines obtenues n'avait pas été précisée. Or il est facile de se rendre compte que dans l'action de $IMgCH^3$ sur les deux chloro-2 méthyl-5 cyclohexanones isomères ([1b]), l'une de ces cétones, qui est cristallisée (F 53°) et qui est l'une des deux formes diastéréoisomères à l'état de pureté, conduit à la chlorhydrine *trans*, alors que l'autre, qui est liquide, conduit à un mélange dans lequel prédomine la chlorhydrine *cis*. Ainsi la formation des chlorhydrines *cis* et *trans* semble dépendre en grande partie de la structure stérique de la chlorocyclanone initiale lorsque celle-ci comporte un cas de diastéréoisomérie.

Quant aux cas sans diastéréoisomérie (chloro-2 cyclohexanone-1), la simple présence d'un carbone asymétrique au voisinage du carbonyle cétonique suffit pour entraîner par induction la dissymétrie de la réaction magnésienne, si bien qu'on obtient soit un seul des deux diastéréoisomères possibles, soit comme ici ces deux diastéréoisomères, mais avec prépondérance plus ou moins marquée de l'un d'eux. Ce serait un nouvel exemple à ajouter à ceux où il a été montré qu'une réaction dissymétrique analogue se produit chaque fois que l'on fait agir un organomagnésien soit sur des cétoalcools avec obtention de glycols ([6]), soit sur des aminocétones avec formation d'aminoalcools ([7]), soit enfin sur des cétones substituées avec formation d'alcools tertiaires ([8]).

([5]) Bartlett et Päckel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 802.

([6]) Tiffeneau et Mlle Jeanne Lévy, *Comptes rendus*, 178, 1924, p, 1724; *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1924, p. 840; 37, 1925, p. 1247; 41, 1927, p. 1371; Mc Kenzie, Luis, Tiffeneau et Weill, *ibid.*, 45, 1929, p. 414.

([7]) Tiffeneau, Mlle Jeanne Lévy et Ditz, *Comptes rendus*, 190, 1931, p. 57; *Bull. Soc. Chim.*, 45, 1929, p. 414.

([8]) Tiffeneau et Mlle Jeanne Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, 45, 1929, p. 195; *Id.* et Ditz, *Comptes rendus*, 193, 1931, p, 955; *Bull. Soc. Chim.*, 49, 1931, p. 831; 2, 1935, p. 1855.

Conclusions. — 1° Les isomères *cis* et *trans* des chlorhydrines des cyclanediols se comportent d'une manière essentiellement différente dans leur déshalogénation magnésienne. Tandis que pour le *trans*-chloro-2 cyclohexanol-1 et ses homologues substitués sur le carbone-1, cette déshalogénation conduit à des alcoylcyclopentylcétones avec raccourcissement du cycle qui d'hexagonal devient pentagonal, il n'en est plus de même pour les dérivés *cis* correspondants qui, dans les mêmes conditions, sont transformés en alcoylcyclohexanones sans modification de cycle. Dans les deux cas, il y a transposition semipinacolique, mais, dans le premier cas (dérivés *trans*), celle-ci est accompagnée d'une migration d'un CH^2 du cycle, d'où raccourcissement de ce dernier, alors que dans le second cas (dérivés *cis*), il y a migration de l'alcoyle fixé sur le carbone porteur de l'hydroxyle, d'où formation d'alcoylcyclohexanones. Cette différence de comportement s'explique par la position spatiale des groupes migrateurs qui, par suite d'une inversion de Walden se produisant pendant la déshalogénation, se trouve renversée de manière à rendre spatialement seule possible la migration constatée.

2° Dans l'action à froid des dérivés organomagnésiens sur la chloro-2 cyclohexanone, il y a formation d'un mélange des *cis* et *trans* chlorhydrines des cyclanediols correspondants. Dans ce mélange, l'une des chlorhydrines, la *cis*, est en quantité prépondérante, par suite de l'influence que le groupe asymétrique CHCl a tendance, comme tout autre carbone asymétrique, à exercer sur le carbonyle voisin, en orientant la rupture de l'oxygène de ce carbonyle dans l'une ou l'autre des deux directions possibles.

MÉDECINE. — *Sur la pathogénie des symptômes et des lésions de la fièvre typhoïde et sur les principes fondamentaux de son traitement spécifique.* Note de M. **Hyacinthe Vincent**.

L'étude expérimentale des toxines sécrétées par le bacille de la fièvre typhoïde a démontré leur individualité pathogène, leurs propriétés distinctes et spécifiques. Elle a mis en évidence le rôle prédominant qu'elles remplissent dans la symptomatologie et les lésions observées au cours de cette maladie ([1]).

Il est une particularité remarquable que présente la fièvre typhoïde. *Le bacille, en effet, est présent dans le sang plusieurs jours avant l'apparition des premiers symptômes de la maladie* (c'est-à-dire pendant la période dite d'incubation, qu'il serait plus exact d'appeler période d'invasion) *sans éveiller aucune réaction générale ou locale* (Schottmuller, Unger et Auerbach, Conradi, H. Vincent). C'est seulement après ce délai que commencent à apparaître les premiers symptômes, d'ailleurs presque toujours modérés ou peu graves

---

([1]) H. Vincent, *Comptes rendus*, **214**, 1942, pp. 401 et 525; **216**, 1943, p. 707.

pendant la première semaine, malgré la persistance du bacille dans le sang (²) : le microbe commence à sécréter ses toxines. Dans les cultures en série faites par la méthode que j'ai indiquée dans mes Notes précédentes, la production des toxines est plus précoce que chez les malades, parce que le bacille ne rencontre aucun obstacle à son développement.

Or c'est à partir du moment où la fièvre typhoïde affecte son caractère clinique si spécial et si grave que l'hémoculture devient, au contraire, le plus souvent négative. Alors commence la période essentielle de la maladie, dans laquelle on voit apparaître les grandes réactions générales, l'hyperthermie, la stupeur, le délire, les hallucinations, etc., ainsi que la diarrhée. Cette phase nouvelle correspond à celle où le bacille, progressivement adapté à l'organisme vivant qu'il a envahi, sécrète au maximum ses toxines si actives (³).

En conséquence, la fièvre typhoïde comporte dans sa pathogénie et dans son évolution deux stades séparés par la chute thermique temporaire dite de Wunderlich : le premier, exclusivement infectieux et faiblement toxique, le second, presque exclusivement toxique, dû aux poisons solubles du bacille.

Il s'ensuit que, dans sa période la plus critique et la plus sévère, qui se termine souvent par la mort, cette maladie est essentiellement sous la dépendance de l'intoxication par les toxines neurotrope et entérotrope du bacille d'Eberth. Elles imprègnent l'axe cérébro-bulbo-spinal, d'une part et, d'autre part, l'intestin et les plaques de Peyer, les capsules surrénales, le foie, les reins, etc. (⁴).

A cet égard et dans cette phase, la fièvre typhoïde se rapproche, au point de vue pathogénique, de certaines autres toxi-infections telles que la diphtérie, sans cependant être entièrement assimilable à cette dernière, parce que, dans

---

(²) La mort pendant la première semaine de la fièvre typhoïde pure et non compliquée, est, en effet, exceptionnelle. Sur 1106 cas de cette maladie que j'ai observés depuis l'année 1890, je n'ai constaté qu'un cas de mort survenue au 5ᵉ jour, chez un sujet surmené, atteint d'emblée d'une forme nerveuse très grave. Le surmenage expérimental diminue fortement ou abolit presque entièrement le taux de l'alexine contenue dans le sang (H. Vincent) et, pour cette raison, favorise au plus haut point les infections microbiennes.

(³) Une goutte de neurotoxine tue la souris en 14 à 16 heures. La coexistence d'une infection associée et surtout de la streptococcie exalte à un haut degré la virulence et la toxicité du bacille typhique (H. Vincent, Banti, Wassermann, S. Flexner, etc.).

(⁴) L'hypertrophie de la rate est plus spécialement sous la dépendance du stroma des bacilles. L'injection au jeune cobaye normal de bacilles tués et lavés provoque une augmentation parfois énorme du volume de la rate. L'injection sous-cutanée de bacilles tués à un typhoïsant détermine, après 18 heures, l'augmentation du volume de sa rate; cette « spléno-réaction » est spécifique (H. Vincent). Elle est, chez ces malades, négative avec les bacilles paratyphiques.

celle-ci, l'agent pathogène et toxigène demeure presque toujours localisé au foyer initial de l'infection (5).

Ce qui précède éclaire la pathogénie de la fièvre typhoïde que l'on avait tendance à considérer comme une « septicémie par excellence » et ses toxines comme « hypothétiques » (F. Widal). Mais ces constatations offrent un autre intérêt et comportent des conclusions plus importantes encore parce qu'elles conduisent à la notion fondamentale du traitement spécifique de la même maladie. Des recherches sans nombre ont été effectuées partout en vue d'opposer à la fièvre typhoïde une sérothérapie efficace, mais ces tentatives multipliées sont demeurées infructueuses parce qu'elles ne tenaient pas compte du rôle fondamental de la toxine neurotrope (alors inconnue) et de la toxine entérotrope (jusqu'ici mal déterminée) dans la pathogénie des symptômes et des lésions de la maladie, et parce qu'elles visaient surtout, sinon exclusivement, la neutralisation du bacille et de ses éléments constituants (6). Or l'expérimentation démontre la non-valeur de ce principe et l'inefficacité absolue de cette technique.

Si, en effet, au cobaye fortement immunisé contre le bacille typhique à l'aide de vaccin tué par l'éther, on injecte la toxine neurotrope ou la toxine entérotrope et, *a fortiori*, le mélange des deux toxines, l'animal succombe à peu près dans les mêmes délais que les témoins non immunisés. L'injection de l'entérotoxine amène, en particulier, les lésions habituelles de l'intestin et des capsules surrénales.

Le principe scientifique de la sérothérapie antityphoïdique repose, en conséquence et nécessairement, sur l'immunisation active des animaux producteurs de sérum, non seulement contre le bacille sécréteur des toxines neurotrope et entérotrope, *mais encore et surtout contre ces toxines elles-mêmes*.

Je ferai connaître les résultats démonstratifs des expériences qui confirment les conclusions ci-dessus.

M. **Charles Maurain** dépose sur le bureau un Ouvrage posthume d'**Edmond Rothé**, Correspondant pour la Section d'Astronomie, dont Mme Edmond Rothé fait hommage à l'Académie : *Questions actuelles de Géophysique théorique et appliquée*.

---

(5) Cependant, après inoculation sous-cutanée du bacille diphtérique au cobaye, le bacille a été isolé dans les viscères dans 41 % des cas (H. A. Ghins) et, au niveau du pharynx, 17 fois sur 39 (M. Gundel et Nihyasi Erzin).

(6) La réaction d'agglutination du sang des animaux immunisés dans ces conditions, invoquée même encore aujourd'hui comme test d'immunité, est, à ce dernier point de vue, de nulle valeur. Les animaux de laboratoire et les chevaux soumis aux injections de bacilles vivants, possèdent un sérum qui peut agglutiner le bacille même au 1/100000e et qui est cependant dénué de tout pouvoir curatif.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Physique générale en remplacement de M. *Édouard Branly*, décédé.

Le nombre de votants étant 43,

M. Frédéric Joliot obtient	....	23 suffrages
M. Jean Becquerel »	....	19 »
M. Jean Cabannes »	....	1 »

M. **Frédéric Joliot**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Faune de l'Empire français. I. *Orthoptéroïdes de l'Afrique du Nord*, par Lucien Chopard.

2° *Bôdas de Oiro científicas de António Cabreira e VII Centenário da Tomada de Tavira*. Dupla cerebracão pelo Instituto António Cabreira.

3° Pierre Poirier. *Le hasard et les nombres premiers*.

4° Ministère de la Production industrielle et des Communications. *Mémoires pour servir à l'explication de la Carte géologique détaillée de la France. Introduction à l'étude mécanique des déformations de l'écorce terrestre*, par Jean Goguel (présenté par M. Ch. Jacob).

GÉOMÉTRIE. — *Sur l'invariant intégral des équations relativistes de l'électromagnétisme*. Note [1] de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Élie Cartan.

Considérons un domaine de l'espace-temps occupé par une distribution mixte, matérielle et électromagnétique, de densité de masse ρ et de densité de charge μ. Nous nous placerons tout d'abord dans le cas du schéma matière pure-champ électromagnétique [2]. Avec des notations classiques le tenseur d'énergie a la forme

$$T_{\alpha\beta} = \rho u_\alpha u_\beta + \frac{1}{4} g_{\alpha\beta}(F_{\lambda\mu} F^{\lambda\mu}) - g^{\lambda\mu} F_{\lambda\alpha} F_{\lambda\beta} \tag{1}$$

---

[1] Séance du 16 juin 1943.

[2] Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 421.

et le système différentiel aux lignes de courant s'écrit

$$\frac{dx^\alpha}{ds} = u^\alpha; \qquad u^\beta \nabla_\beta u_\alpha = k F_{\beta\alpha} u^\beta, \tag{2}$$

où $k = \mu/\rho$ est constant le long de chaque ligne de courant. Nous supposerons le schéma *homogène*, c'est-à-dire k constant dans tout le domaine d'espace-temps considéré.

Dans ces hypothèses, on peut montrer que les lignes de courant, solutions du système différentiel (2), sont extrémales de l'intégrale

$$\Phi = \int_{u_0}^{u_1} \left[(g_{\alpha\beta} \dot{x}^\alpha \dot{x}^\beta)^{\frac{1}{2}} - k \varphi_\alpha \dot{x}^\alpha \right] du,$$

où $g_{\alpha\beta}$ et φ_α désignent respectivement les potentiels de gravitation et électromagnétiques et où $\dot{x}^\alpha = dx^\alpha/du$. On en déduit que le système différentiel (2) admet l'invariant intégral relatif

$$\omega(\delta) = (u_\alpha - k\varphi_\alpha)\,\delta x^\alpha$$

et l'invariant intégral absolu

$$D\omega(\delta) = \Omega_{\alpha\beta} [\delta x^\alpha \, \delta x^\beta],$$

où $\Omega_{\alpha\beta}$ désigne le rotationnel du vecteur

$$i_\alpha = u_\alpha - k\varphi_\alpha.$$

Le tenseur $\Omega_{\alpha\beta}$ sera dit le tenseur de tourbillon et le vecteur i_α le vecteur impulsion généralisé. Les lignes, trajectoires du vecteur-impulsion, seront dites *lignes d'impulsion*. Nous dirons que le schéma considéré définit un mouvement *rotationnel* ou un mouvement *irrotationnel*, selon que le tenseur de tourbillon est différent de zéro ou identiquement nul.

a. Dans le cas du mouvement rotationnel, nous appellerons ***vecteur-tourbillon*** le vecteur, orthogonal à u^α, défini par la formule

$$\theta^\alpha = \varepsilon^{\alpha\beta\gamma\delta} (-g)^{-\frac{1}{2}} u_\beta \Omega_{\gamma\delta},$$

où $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma\delta}$ désigne l'indicateur classique de permutation. Le système différentiel aux lignes de tourbillon

$$\frac{dx^1}{\theta^1} = \frac{dx^2}{\theta^2} = \frac{dx^3}{\theta^3} = \frac{dx^4}{\theta^4}$$

admet lui aussi l'invariant intégral $\omega(\delta)$. On en déduit facilement une théorie complète des tourbillons, analogue à celle de l'hydrodynamique classique ou relativiste [3].

b. Dans le cas du mouvement irrotationnel, les lignes d'impulsion forment une congruence de normales. *Si le tenseur de tourbillon s'annule sur une hyper-*

---

(3) Lichnerowicz, *Ann. École Norm. Sup.*, 58, 1941, IV, p. 301.

surface orientée dans l'espace, il s'annule identiquement (permanence des mouvements irrotationnels).

Le schéma considéré définit un mouvement *permanent* si les potentiels $g_{\alpha\beta}$ et φ_α sont indépendants de la variable temporelle x^4. Le système différentiel (2) admettant la transformation infinitésimale $Xf = \partial_4 f$, on déduit de la forme quadratique invariante

$$D\omega = [\delta i_\alpha \, \delta x^\alpha]$$

la forme linéaire invariante

$$D\omega(X, \delta) = -\delta i_4.$$

Par suite, *dans tout mouvement permanent, la composante* $i_4 = u_4 - k\varphi_4$ *conserve une valeur constante le long de chaque ligne de courant* (extension du théorème de Bernoulli). Les résultats énoncés s'étendent sans difficulté au schéma fluide parfait-champ électromagnétique ([2]) à pression constante. Ils seront développés dans un Mémoire en préparation.

CALCUL MÉCANIQUE. — *Théorie générale des intégrateurs à roulette coupante.* Note de M. **Paul Monfraix**, présentée par M. Armand de Gramont.

Les appareils appelés *intégrateurs* sont destinés à la résolution des équations différentielles. Dans la plupart des cas particuliers, on a pu trouver un dispositif fournissant une solution, mais il ne semble pas que l'on ait donné de ces appareils une théorie assez générale permettant d'en étendre les applications. C'est ce que nous avons tenté de faire dans cette étude, et nous avons pu prévoir ainsi, avec facilité, des dispositifs propres à résoudre les équations de relaxation, de Riccati, d'Abel, ainsi que les équations linéaires du second ordre.

Une équation différentielle du premier ordre traduit une propriété des tangentes ou des normales à la courbe intégrale qui en est la solution. Les intégrateurs à roulette coupante comportent une roulette roulant sans glisser sur une feuille de papier et dont on oriente l'axe suivant une loi donnée; on conçoit qu'une telle roulette permette de résoudre mécaniquement certaines équations différentielles.

Théorie générale. — Une figure mobile dans son plan est définie au moyen de deux axes $o'xy$ (*fig.* 1), et les coordonnées de l'un de ses points dans les deux systèmes fixe et mobile sont liées entre elles par les relations

$$x = \alpha + X\cos\Phi - Y\sin\Phi, \qquad y = \beta + X\sin\Phi + Y\cos\Phi,$$

et si l'on considère α, β, X, Y, Φ comme des fonctions d'un même paramètre, le point xy décrit une courbe du plan fixe.

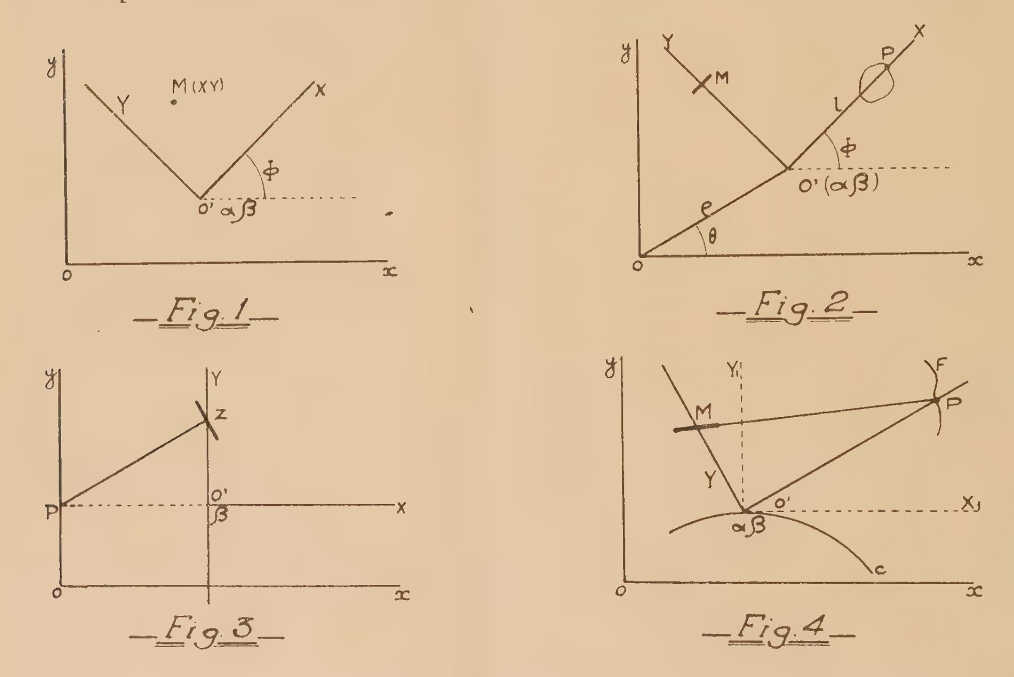
La tangente et la normale au point M de cette courbe ont respectivement

pour équations dans le plan mobile

$$\text{Normale} \quad (X - X_0)\left(\beta' \sin\Phi + \alpha'\Phi \cos + X' - Y\frac{d\Phi}{dt}\right)$$
$$+ (Y - Y_0)\left(\beta' \cos\Phi - \alpha' \sin\Phi + Y' + X\frac{d\Phi}{dt}\right) = 0 \qquad \text{(I) ou N.}$$
$$\text{Tangente} \quad (X - X_0)\left(\alpha' \sin\Phi - \beta' \cos\Phi - Y' - X\frac{d\Phi}{dt}\right)$$
$$+ (Y - Y_0)\left(\alpha' \cos\Phi + \beta' \sin\Phi + X' - Y\frac{d\Phi}{dt}\right) = 0 \qquad \text{(II) ou T,}$$

X_0 et Y_0 étant les coordonnées courantes.

En imposant aux coefficients de l'une ou l'autre de ces équations la



condition de satisfaire à une relation, nous créerons entre les fonctions X, Y et leurs dérivées une relation.

Par exemple, nous ferons passer la normale par un point du plan; l'équation (I) sera la condition correspondante; nous lui adjoindrons la relation $F(XY) = 0$, qui exprime que le point M est astreint à rester sur une courbe du plan mobile; nous aurons ainsi une équation permettant de déterminer X ou Y en fonction de t; cependant que la roulette, par sa trace sur le plan fixe, aura décrit une courbe xy satisfaisant à une équation différentielle donnée.

Nous pouvons encore imposer à la tangente ou à la normale la condition d'envelopper une courbe du plan mobile.

Un cas simple est celui où la roulette est assujettie à rester sur l'un des axes X ou Y (*fig.* 2). Supposons que X soit nul, ainsi que X_0, Y_0. La normale à la courbe XY passe par o'.

Si l'on pose $\alpha = \rho\cos\theta$, $\beta = \rho\sin\theta$, la condition N s'écrit

$$dY = d\rho\sin(\Phi-\theta) - \rho\, d\theta\cos(\Phi-\theta),$$

ou encore

$$dY = d(\rho\sin(\Phi-\theta)) - \rho\, d\Phi\cos(\Phi-\theta).$$

Si l'on se donne ρ en fonction de θ et une relation entre θ et Φ, le déplacement Y de la roulette mesurera l'intégrale du second membre.

Considérons les cas suivants :

1° $\rho =$ const. On fait décrire au point P de oX une courbe fermée; Y en mesure l'aire.

2° ρ variable, $\Phi = (m+1)\theta$. Y mesure une intégrale $\int \rho\cos m\theta\, d\theta$; on obtient les planimètres polaires.

3° $\beta = 0$. L'équation N représentera les planimètres linéaires.

Équation de relaxation (*fig.* 3). — Dans l'équation N on pose : $\alpha = x$, $\Phi = 0$, $X = 0$, $Y_0 = 0$; elle devient $X_0 - Y(Y' + \beta') = 0$ et coïncide avec l'équation de relaxation : $Y(dY/dx) + Yf(x) + x = 0$ lorsque $X_0 = -x$ et $d\beta/dx = f(x)$.

On fait décrire au point o' la courbe $\int f(x)\,dx$, les axes XY restant parallèles à eux-mêmes, et l'on fait passer l'axe de la roulette par le point P ; $Y = Z - \beta$ est la solution de l'équation.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur les applications à l'aérotechnique du redressement des photographies aériennes.* Note (1) de M. **Bernard Dubuisson**, présentée par M. Joseph Pérès.

En vue de résoudre de nombreux problèmes d'aérodynamique théorique et pratique, il est indispensable de connaître, à un instant quelconque t, les cinq éléments géométriques définissant dans l'espace la position d'un avion en vol : coordonnées x et y du nadir N d'un point S de l'avion; altitude A du point S au-dessus du plan H; inclinaison i du plan de vol; azimut θ de la ligne de plus grande pente du cliché (*fig.* 1).

Or les *enregistreurs de bord* ne peuvent donner que des valeurs grossièrement approchées de ces cinq éléments fondamentaux. D'autre part, s'il est possible. mais délicat, de déterminer les coordonnées du point $S(x, y, A)$ par trois observations à terre, effectuées *synchroniquement* de trois théodolites dont les positions sont liées géodésiquement, en revanche, aucune organisation analogue n'a permis jusqu'à présent de calculer les angles i et θ rapidement et avec une précision suffisante.

La solution générale de ce problème a été indiquée en 1922 par

(1) Séance du 16 juin 1943.

M. Roussilhe ([2]); elle consiste à utiliser, comme liaison géométrique entre l'avion et le terrain, *la photographie aérienne*, et à déterminer alors (la longueur focale f de l'objectif étant connue) les cinq éléments initiaux de la prise de vue : x, y, A, i et θ. On emploie, dans ce but, un *appareil de redressement* qui remplace l'image photographique par une perspective horizontale R mise à

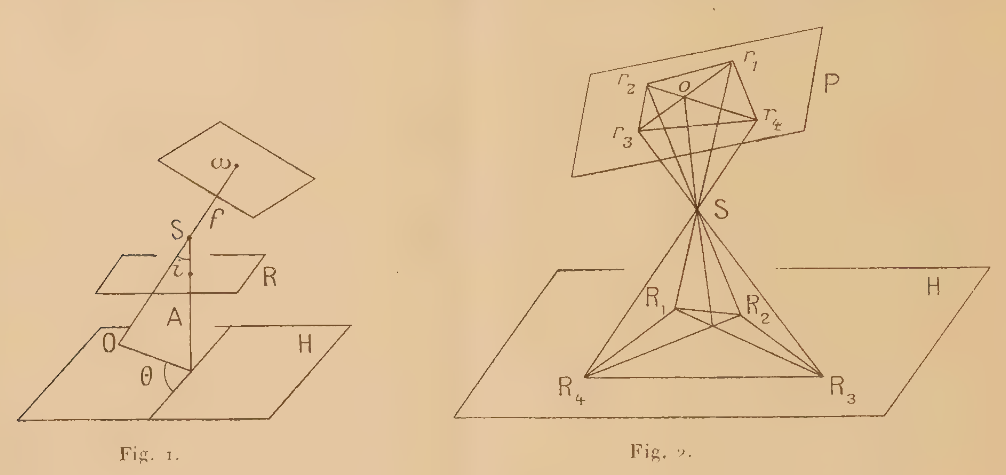


Fig. 1. Fig. 2.

une échelle déterminée E, cette perspective étant définie par quatre points de repère du plan H, dont les images photographiques sont nettement identifiées sur le cliché P.

M. Roussilhe a montré en outre :

1° comment on doit transformer le redressement perspectif du cliché en *restitution* correcte du terrain lorsque celui-ci est accidenté ([3]);

2° comment on peut résoudre le *problème de Pothenet dans l'espace* (calcul de x, y, et A), en partant d'une solution approchée fournie par l'appareil de redressement et en utilisant des formules différentielles très simples (Roussilhe, *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 970; *Revue hydrographique*, n° 12, 1929).

Mais cette méthode générale, rigoureuse et s'appliquant à des clichés inclinés d'une manière quelconque, est un peu longue à l'usage (6 heures, dont une notable partie en chambre noire), et divers auteurs ont cherché à simplifier les opérations de redressement, en déterminant au préalable quelques-uns des éléments initiaux de la prise de vue. C'est ainsi que M. R. Martin ([4]), pour déterminer l'inclinaison i, utilise, lorsque i est inférieur à 5 grades, un abaque donnant la déformation perspective d'un segment issu du point principal du cliché.

([2]) *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 863.

([3]) *Ibid.*, 187, 1928, p. 816.

([4]) *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 31 juillet 1937.

J'ai établi récemment une nouvelle méthode : *a. plus générale*, elle s'applique aux inclinaisons i jusqu'à 10 grades et fournit les 5 éléments de la prise de vue x, y, A, i et θ; *b. plus simple*, elle utilise, comme point de départ des vecteurs dont on étudie la déformation perspective, le *point de croisement des diagonales* du quadrilatère des points de repère; *c. plus rapide*, elle ne demande que 40 minutes de calcul.

Or le problème, tel qu'il a été posé ci-dessus dans toute sa généralité, correspond à de nombreuses et intéressantes applications en aérotechnique; contrôle des performances, étude de la stabilité de route et du fonctionnement des appareils de direction, contrôle des compas et des altimètres, étude connexe des variations de la pression atmosphérique avec l'altitude etc.

On obtient au surplus deux résultats complémentaires intéressants :

1° calage immédiat et correct des clichés aériens (isolés ou par couples), dans les divers appareils de redressement ou restitution;

2° réduction du temps d'emploi de ces appareils coûteux, et par suite augmentation de leur *rendement utile*.

J'indique seulement ici le *principe* de la nouvelle méthode :

a. Si le point O (croisement des diagonales du quadrilatère des repères de restitution dans le plan horizontal du terrain) est aussi le nadir du point de vue S, la *pente* d'une droite-image ($r_1 r_3$) est donnée, pour une inclinaison inférieure à 10 grades, par la relation

$$\sin\alpha_{13} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{f}{\rho_1} - \frac{A_0}{R_1}\right) - \left(\frac{f}{\rho_3} - \frac{A_0}{R_3}\right)\right],$$

en appelant R_1, R_3 les vecteurs OR_1, OR_3 du plan H, — ρ_1, ρ_3 les vecteurs-images correspondants dans le plan P, — f la longueur focale de l'objectif photographique, et A_0 une valeur approchée de l'altitude du point S (donnée par l'altimètre du bord) (*fig.* 2).

b. On utilisera la même formule pour calculer la pente des vecteurs-images $r_1 r_3$, même si le point O n'est pas confondu avec le nadir de S, toujours sous la réserve que l'inclinaison i ne dépasse pas 10 grades.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la variation du glissement de roulement avec la vitesse et la pression*. Note de M. **René Swyngedauw**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons établi [1] que le glissement d'un essieu roulant entre pointes sur un cylindre tournant autour de son axe varie avec le couple frein appliqué à l'essieu ou la résistance au roulement qui lui correspond, comme le glissement d'une courroie sur sa poulie en fonction de l'effort transmis.

La première partie rectiligne de la courbe de glissement correspond au *rampage* de la courroie, le reste de la courbe au *patinage*. Nous utilisons ces mêmes dénominations pour exposer les résultats expérimentaux suivants :

---

[1] *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 902.

A. *Pour un même couple frein*, 1° *si les diamètres des roues de l'essieu sont pratiquement égaux, le glissement est indépendant de la vitesse dans le rampage; tandis qu'il diminue quand la vitesse croît dans le patinage:*

2° *Si les diamètres des roues diffèrent sensiblement, le glissement diminue dans le rampage comme dans le patinage, quand la vitesse croît.*

Avec des diamètres de roues $168^{mm},10$ et $160^{mm},20$, le glissement à 1300 t/m est les 4/5 environ de sa valeur à 300 t/m.

La vitesse périphérique maximum n'a jamais dépassé 40^{km} à l'heure.

B. 1° *Pour un même couple frein, le glissement varie sensiblement en raison inverse de la pression de l'essieu sur le cylindre.*

On faisait varier la pression à l'aide de rouleaux, ou par levier, ou par adjonction de poids sur l'arbre de l'essieu.

a. Chacun des rouleaux roulait entre pointes sur l'arbre de l'essieu; l'un pesait $12^{kg},1$, l'autre $21^{kg},7$; l'essieu pesant $4^{kg},5$, on réalisait ainsi les pressions : $4^{kg},5$, $16^{kg},6$ et $26^{kg},8$.

b. Le levier, mobile autour d'un axe fixe parallèle à l'axe du cylindre, portait la moitié supérieure d'un coussinet qui posait sur l'arbre de l'essieu; la pose de l'essieu seul sans surcharge augmentait la pression sur le cylindre de $5^{kg},1$. On réalisait les pressions $4^{kg},5$, $9^{kg},6$, $16^{kg},6$, $23^{kg},6$ avec l'essieu pesant $4^{kg},5$, et les pressions $2^{kg},1$, $7^{kg},2$ et $14^{kg},3$ avec un essieu pesant $2^{kg},1$.

c. On modifie le poids d'un petit essieu à une roue pesant 925^{g} en lui adaptant deux anneaux d'acier pesant ensemble 825^{g}.

2° Si l'on porte en abscisse le glissement et en ordonnée le rapport R/P de la résistance au roulement R qui correspond au couple frein, à la pression P de l'essieu sur le cylindre, *les points obtenus se placent dans le rampage sur le même segment rectiligne, quelle que soit la pression.*

Grâce à cette propriété remarquable, il suffit de relever la courbe de glissement $R/P = f(g)$ à une seule pression pour connaître le glissement correspondant à une résistance quelconque sous une pression quelconque.

3° *Le patinage commence dès que la résistance au roulement de l'essieu dépasse sa valeur critique* $R_0 = \varphi_0 P$, φ_0 étant le coefficient de frottement statique, P la pression totale de l'essieu sur le cylindre.

Le point de la courbe de glissement qui correspond à R_0 est celui à partir duquel le coefficient angulaire de la tangente commence à varier de plus en plus vite avec la résistance au roulement. La valeur R_0/P déduite des courbes de glissement est de l'ordre de grandeur des coefficients de frottement relevés dans le simple glissement.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *La variation de résistance en traction des solides avec la vitesse d'allongement imposée.* Note de M. **Robert L'Hermite**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans le but d'étudier le rôle de la viscosité dans la déformation, nous avons effectué sur de nombreux solides des essais de traction à vitesse imposée constante pendant la durée de l'expérience. Lorsque la vitesse augmente, on constate, pour un même solide, que les diagrammes $F=\Phi(\Delta)$, F force et Δ allongement ont une même tangente à l'origine mais possèdent des ordonnées croissantes. La charge de rupture R qui correspond au maximum du diagramme croît avec la vitesse v; par contre, l'allongement Δ_R correspondant semble être indépendant de v. Il en est ainsi pour le fer pur, entre la vitesse de 3/100 par heure et celle de $10^8/100$ par heure réalisée au mouton Charpy. S'il en est encore ainsi pour les vitesses beaucoup plus élevées, le diagramme d'allongement doit venir à la limite se confondre avec la tangente à l'origine et la charge de rupture tendre vers $F_c=E\Delta_R$. La rupture a lieu dans ces conditions sans aucune déformation plastique; c'est une rupture par décohésion moléculaire et F_c doit nous donner la valeur de la cohésion.

Pour les métaux susceptibles de subir un recuit ou une recristallisation à la température de l'essai, par contre, l'allongement Δ_R croît avec la vitesse d'allongement et tend vers une vitesse limite pour les chargements rapides. C'est ce qui se passe pour le plomb, l'allongement mesuré va de 9 % à faible vitesse à 20 % à grande vitesse. La valeur de la cohésion est alors supérieure à $E\Delta(m/R)$, où $\Delta(m/R)$ est l'allongement maximum observé.

Pour étudier la variation de F_R avec la vitesse, on peut porter cette charge en ordonnées, et en abscisse le logarithme de la vitesse. On constate alors que les points représentant les résultats de chaque expérience s'alignent sur des droites. *La charge de rupture en traction est une fonction linéaire croissante du logarithme de la vitesse d'allongement imposée.* Ceci s'écrit $F_R=\alpha\log v+\beta$. On en trouve une excellente illustration dans le cas du plomb et pour lequel nous avons étendu les conclusions déjà obtenues par Mc Keown. Nous avons constaté que la vitesse minimum v de déformation au cours d'un essai à charge constante T est la même que celle nécessaire à produire la tension maximum T dans un essai à vitesse imposée v. Si cette loi est applicable aux métaux à haute température, il serait alors possible de remplacer l'essai de fluage par un essai de traction [1].

On trouve comme paramètres de la fonction $F_R=\alpha\log v+\beta$ les chiffres donnés par le tableau suivant, qui contient en outre le coefficient d'élasticité, l'allongement de rupture et la valeur théorique de la cohésion F_c. Les vitesses

---

(1) R. L'Hermite, *La déformation du plomb. Comptes rendus des recherches effectuées aux Laboratoires du Bâtiment et des Travaux Publics en* 1942, p. 44.

d'allongement doivent être comptées par heure, β donne alors la charge de rupture à la vitesse de 100 % par heure.

	Domaine des vitesses étudiées.	α.	β en kg/mm².	E en kg/mm².	Δ_R (%).	F_r en kg/mm².
1. Fer pur Armco	2,2 à 10^8	0,305	33	20500	20	4100
2. Acier au Ni (A_c 32)....	4 à 2600	0,87	95	22000	12	2650
3. Duralumin	3 à 1880	0	55	7300	9	655
4. Aluminium laminé	2,2 à 1340	0,218	12	6870	2,5	172
5. Alliage Al-Zn.........	2 à 1000	5	21,5	6000	33	1980
6. » Al-Cu	4 à 670	0	25	5970	2	119
7. Magnésium...........	2 à 1340	0,65	27,5	4730	2,6	123
8. Plomb coulé..........	10^{-5} à 10^3	0,072	1,6	1600	20	320
9. Acier au Mn-Si.......	—	—	90	22000	10	2200
10. Acier mi-dur	—	—	110	22000	12	2650
11. Même acier trempé et revenu à 500°.	—	—	55	22000	10	2200
12. Phénoplaste P_{21}	10^{-2} à 10^2	0,185	5,5	1090	0,75	8,20
13. Toile bakélisée fine....	10^{-2} à 10^2	0,23	11	925	3	27,8

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Sur l'application de la relation masse-luminosité au calcul des parallaxes des étoiles doubles spectroscopiques.* Note [1] de M. **Henry Berthomieu**, présentée par M. Ernest Esclangon.

J'ai montré [2] comment l'application de la relation masse-luminosité aux étoiles doubles spectroscopiques détermine des valeurs maxima et minima des éléments orbitaux quand on connaît l'orbite avec un seul spectre observé (donc la fonction des masses) et la parallaxe. Je traite ici le cas en quelque sorte réciproque où, sans parallaxe, mais avec des données orbitales plus complètes : deux spectres et masses minima, la relation nous renseigne précisément sur la parallaxe, dont elle permet de calculer une valeur maximum et une valeur hypothétique [3].

La relation d'Eddington est prise sous la forme $G=\varphi(\mu)$, μ désignant la masse d'une étoile, tandis que G se déduit de sa magnitude absolue visuelle M par addition d'un terme U fonction de la seule température, donc connu à partir du type spectral [4].

Les données de l'observation sont : la magnitude visuelle apparente totale m,

---

(1) Séance du 16 juin 1943.

(2) *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 472.

(3) Si l'on connaissait la parallaxe, la loi masse-luminosité déterminerait tous les éléments orbitaux (en particulier l'inclinaison), comme l'a montré M. G. Durand (*Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 1099 et *Annales Obs. Toulouse*, **11**, 1935, p. 209).

(4) Sur la réduction à la forme $G=\varphi(\mu)$ et pour les Tables de φ et de U, voir le Mémoire de M. G. Durand, pp. 210 et 224.

les types spectraux des composantes, c'est-à-dire les termes U_1 et U_2, enfin les masses minima $\mu_1 \sin^3 i = Q_1$ et $\mu_2 \sin^3 i = Q_2$. La solution consiste à appliquer à Q_1 et Q_2 successivement la relation $M + U = \varphi(\mu)$ pour en déduire (la fonction φ étant décroissante) les maxima M'_1 et M'_2 des magnitudes absolues visuelles M_1 et M_2 des composantes

$$(1) \qquad M'_1 = \varphi(Q_1) - U_1, \qquad M'_2 = \varphi(Q_2) - U_2.$$

Écrivant ensuite que les éclairements s'ajoutent quand les images sont confondues, j'obtiens le maximum M' de la magnitude absolue *totale* M

$$(2) \qquad 10^{-0,4M'} = 10^{-0,4M'_1} + 10^{-0,4M'_2}.$$

La parallaxe p, fonction croissante de M d'après la relation classique entre $m - M$ et p, atteint elle-même son maximum p' quand $M = M'$. On a

$$\log p' = -0,2(m - M') - 1.$$

Pour effectuer les calculs, on utilise les variables réduites x et y telles que

$$10^{-0,4x} + 10^{-0,4y} = 1,$$

d'où, par comparaison avec (2), $M'_1 - M' = x$ et $M'_2 - M' = y$. Avec

$$\delta = M'_2 - M'_1 = y(x) - x = -2,5 \log(10^{0,4x} - 1)$$

comme argument, une Table, qui donne deux quelconques des quantités x, y et $y - x$ en fonction de la troisième, fait connaître x et y, donc M' ([5]). Enfin, p' s'obtient sans effort à l'aide d'une Table des modules de distance $-5 - 5 \log p$.

Parallaxe approchée. — En remplaçant $\sin^3 i$ par sa valeur moyenne θ_0 dans les expressions de Q_1 et Q_2, on obtient d'abord les masses hypothétiques Q_1/θ_0 et Q_2/θ_0 qu'il suffit de substituer à Q_1 et Q_2 dans (1) pour en déduire les magnitudes absolues et la parallaxe, par les mêmes équations que ci-dessus.

Précision des résultats. — Comme l'on connaît rarement avec précision les types spectraux, les termes U_1 et U_2 sont susceptibles d'erreurs ΔU_1 et ΔU_2. On a

$$\Delta M'_1 = -\Delta U_1, \qquad \Delta M'_2 = -\Delta U_2, \qquad \Delta M' = -\Delta U_1 - \Delta x,$$

et le calcul montre que Δx ne dépasse pas, en valeur absolue, $|\Delta U_1 - \Delta U_2|$; ces indications donnent une idée de l'erreur $\Delta p'/p'$ d'après la relation

$$\frac{\Delta p'}{p'} = 10^{0,2\,\Delta M'} - 1.$$

Mais il est surtout intéressant d'apprécier, en fonction de $\theta = \sin^3 i$, l'erreur commise sur la parallaxe quand on adopte la valeur hypothétique p_0 issue de θ_0. D'après les résultats statistiques fournis par les inclinaisons déduites de la

---

([5]) On peut aussi calculer M' directement par (2) en utilisant les *logarithmes d'addition* dont la Table fournit $\log[1 + (1/\alpha)]$ en fonction de $\log \alpha$. Soit C le logarithme additif qui correspond à l'argument $0,4\,\delta$, on a, $M' = M'_1 - 2,5\,C$.

relation masse-luminosité, et en bon accord avec la loi théorique de probabilité, on a $\theta_0 = 0,57$ [6] et l'écart probable $\Delta\theta$ peut être estimé à $\pm 0,2$. Calculant alors p_0 et $\Delta p/p_0$, je trouve $p_0 < 0'',010$ pour 90 % des couples traités, dont 65 % avec $p_0 < 0'',005$; tandis que $\Delta p/p_0$ reste compris entre 30 et 70 %. *Vu la petitesse de ces parallaxes*, leur précision doit être considérée comme satisfaisante, du moins par comparaison avec les parallaxes trigonométriques faibles ou négatives que contiennent les meilleurs Catalogues.

Cas particulier. — Si, par exception, on trouve des valeurs de p' et de p_0 anormalement élevées, on a la certitude d'une forte erreur négative $\Delta p = p - p_0$ imputable à un écart important $\Delta i < 0$ entre l'inclinaison vraie i et la valeur $i_0 = 56°$ qui correspond à θ_0. A défaut d'un renseignement pratique sur la parallaxe, la méthode permet ainsi de déceler certains couples d'inclinaison petite, très inférieure à i_0. Mieux encore, on peut se donner, d'après les parallaxes connues, une valeur maximum empirique de p, soit $p'' < p_0$, et en déduire un maximum $i'' < i_0$ pour l'inclinaison.

CHALEUR. — *Sur la détermination des températures de rosée.* Note de MM. **Léon Grillet** et **Robert Tessier**, présentée par M. Aimé Cotton.

Par refroidissement d'une vapeur ou d'un mélange de gaz sec et de vapeur, la condensation apparaît à une température qui dépend de la concentration de la vapeur. La détermination de cette température de condensation permet, moyennant une étude préalable, d'en déduire la concentration de la vapeur ou sa pression partielle.

Pour faire une étude de ce genre, on pourrait utiliser un dispositif analogue aux hygromètres à condensation, dans lesquels on observe généralement directement la formation de rosée. H. Lescœur [1] a ainsi étudié la dissociation d'hydrates salins. Th. Ewan [2] a déterminé la pression de vapeur de solutions aqueuses. G. Charpy [3] a donné le principe de cette méthode pour la mesure des tensions de vapeur de dissolutions, mais n'a pas à notre connaissance publié ses résultats. F. M. Raoult [4] a essayé cette méthode, la déclare d'application très délicate et indique qu'il n'a trouvé aucune publication des résultats que Charpy aurait obtenus.

En fait ce procédé semble avoir été peu utilisé et seulement pour des solutions aqueuses. Dans le cas de liquides organiques, l'observation de la formation de rosée est toujours délicate, sinon impossible.

---

(6) H. Berthomieu, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 566.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, 16, 1899, p. 378.
(2) *J. Chem. Soc.*, London, 61, 1892, p. 769.
(3) *Comptes rendus*, 111, 1890, p. 102.
(4) *Tonométrie* (*Coll. Scientia*, n° 8, 1900).

L'un de nous ([5]) a indiqué, il y a une dizaine d'années, un procédé nouveau, utilisable avec des liquides même peu conducteurs de l'électricité.

Nous nous proposons d'indiquer dans cette Note le dispositif que nous utilisons actuellement pour la détermination du point de rosée de liquides ou de mélanges de liquides faiblement conducteurs. Le principe en est le suivant : La vapeur est condensée sous forme d'une mince pellicule liquide sur un support isolant entre deux électrodes conductrices. La formation du film est décelée par le passage d'un courant électrique. L'indicateur de courant est une lampe à luminescence cathodique au néon. Le déclenchement de l'allumage se produit dès que la tension aux bornes des électrodes atteint le potentiel critique d'allumage (inférieur à 100 V).

Le tube hygrométrique est en pyrex. Il porte extérieurement deux anneaux conducteurs distants de quelques millimètres, servant d'électrodes. Ces anneaux sont reliés au secondaire d'un transformateur à enroulements séparés. La lampe au néon est placée en série avec eux. La tension appliquée, réglable, est d'environ 250 V alternatifs de fréquence 50. Le tube est refroidi intérieurement par barbotage d'air dans de l'alcool, de l'éther ou un mélange d'alcool et d'éther. Seule la partie du tube comprise entre les deux anneaux est refroidie. C'est là que se forme le film conducteur. Une chemise de verre empêche, en dehors de cette zone, le contact du milieu dans lequel le tube est plongé avec le tube central refroidi. La condensation d'une masse très faible de liquide est donc suffisante pour que la température de condensation, indiquée par un thermomètre placé dans le tube, soit bien celle de la température de rosée. L'expérience a montré que pour tous les liquides organiques ou mélanges étudiés, la température lue au thermomètre immergé dans le liquide réfrigérent est reproductible au 1/10 de degré près, ce qui correspond à une précision suffisante.

Quand on atteint la température de rosée, l'épaisseur de la pellicule liquide augmente rapidement. On obtient ainsi brusquement le régime lumineux à gaine cathodique qui sert à caractériser la condensation normale de la vapeur. Sans précaution spéciale, on pourrait obtenir, avant d'atteindre la température de rosée, une lueur faible sans gaine cathodique. Cette lueur a comme origine les fuites inévitables dues à la fois à la présence d'un film liquide adsorbé sur la paroi utile de l'hygromètre et aux capacités parasites. Cette lueur ne peut être confondue avec le régime à gaine cathodique. Il est d'ailleurs toujours possible de la supprimer, par exemple par un shunt convenable ajouté à la lampe au néon.

La lampe est soustraite à l'action de la lumière qui peut modifier le potentiel critique d'allumage ([6]). Les électrodes sont observées au fond d'un tube noirci; l'apparition de la gaine cathodique est ainsi plus facilement visible.

([5]) LÉON GRILLET, *Bull. Soc. Sc. Bretagne*, 9, 1932, p. 16.
([6]) LÉON GRILLET, *Bull. Soc. Sc. Bretagne*, 8, 1931, p. 55.

Avec le dispositif que nous utilisons, le courant a une intensité de l'ordre de 10^{-8} ampère. C'est la conductivité du liquide condensable qui limitera l'emploi de cette méthode.

L'emploi d'un galvanoscope est possible en courant continu, mais son usage ne présente aucun avantage sur la lampe et rend l'observation plus difficile.

ÉLECTRICITÉ. — *Propagation des courants sinusoïdaux dans une ligne quelconque.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Aimé Cotton.

Considérons une ligne dont l, r, c et g représentent respectivement, rapportées à l'unité de longueur, la self-inductance, la résistance, la capacité et le coefficient de perte; si le courant et la tension au point d'abscisse x sont des fonctions harmoniques de pulsation ω et d'amplitudes respectives $I(x)$ et $V(x)$, on sait que ces amplitudes satisfont au système différentiel

$$(l\omega j + r)I = -\frac{dV}{dx}, \qquad (c\omega j + g)V = -\frac{dI}{dx} \qquad (j = \sqrt{-1}).$$

Nous nous proposons, dans le cas où les paramètres l, r, c et g sont des fonctions quelconques de x, de déterminer $V(x)$ et $I(x)$.

Pour simplifier, posons

$$\alpha(x) = l\omega j + r, \qquad \beta(x) = c\omega j + g.$$

Nous avons à résoudre le système

$$(1) \qquad \alpha(x)\,I(x) = -\frac{d}{dx}V(x), \qquad \beta(x)\,V(x) = -\frac{d}{dx}I(x).$$

Cherchons des solutions de la forme

$$(2) \qquad \begin{cases} I(x) = I_1(x) + I_2(x) + I_3(x) + \ldots, \\ V(x) = V_1(x) + V_2(x) + V_3(x) + \ldots. \end{cases}$$

En remplaçant dans les équations (1), il vient

$$\alpha\, I_1 + \alpha\, I_2 + \alpha\, I_3 + \ldots = -\frac{dV_1}{dx} - \frac{dV_2}{dx} - \frac{dV_3}{dx} - \ldots,$$

$$\beta V_1 + \beta V_2 + \beta V_3 + \ldots = -\frac{dI_1}{dx} - \frac{dI_2}{dx} - \frac{dI_3}{dx} - \ldots,$$

ce que nous écrivons

$$\frac{dV_1}{dx} + \left(\alpha\, I_1 + \frac{dV_2}{dx}\right) + \left(\alpha\, I_2 + \frac{dV_3}{dx}\right) + \ldots = 0,$$

$$\frac{dI_1}{dx} + \left(\beta V_1 + \frac{dI_2}{dx}\right) + \left(\beta V_2 + \frac{dI_3}{dx}\right) + \ldots = 0.$$

Nous déterminons alors les fonctions $I_1, I_2, \ldots, V_1, V_2, \ldots$, en écrivant que les deux premiers termes des équations précédentes, ainsi que toutes les

parenthèses, sont nulles (¹); il vient ainsi

$$\frac{dV_1}{dx}=0,\qquad \alpha I_1+\frac{dV_2}{dx}=0,\qquad \alpha I_2+\frac{dV_3}{dx}=0,\qquad \ldots,$$
$$\frac{dI_1}{dx}=0,\qquad \beta V_1+\frac{dI_2}{dx}=0,\qquad \beta V_2+\frac{dI_3}{dx}=0,\qquad \ldots$$

On en déduit immédiatement

$$V_1=V_0,\qquad I_1=I_0,$$

V_0 et I_0 étant des constantes; puis

$$V_2=-\int_0^x \alpha\, I_1\, dx=-\,I_0\int_0^x \alpha\, dx,\qquad V_3=-\int_0^x \alpha\, I_2\, dx=V_0\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx,$$
$$I_2=-\int_0^x \beta V_1\, dx=-\,V_0\int_0^x \beta\, dx,\qquad I_3=-\int_0^x \beta V_2\, dx=I_0\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx,$$

et plus généralement

$$V_{2n}=-I_0\underbrace{\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx\ldots\int_0^x \alpha\, dx}_{2n-1},\qquad I_{2n}=-V_0\underbrace{\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx\ldots\int_0^x \beta\, dx}_{2n-1},$$
$$V_{2n-1}=V_0\underbrace{\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx\ldots\int_0^x \beta\, dx}_{2n},\qquad I_{2n-1}=I_0\underbrace{\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx\ldots\int_0^x \alpha\, dx}_{2n}.$$

La solution s'écrit alors

$$(3)\qquad \begin{cases} V=AV_0+BI_0,\\ I=CV_0+DI_0,\end{cases}$$

où A, B, C et D se présentent sous forme de séries

$$(4)\qquad \begin{cases} A=1+\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx+\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx+\ldots,\\ -B=\int_0^x \alpha\, dx+\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx+\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx+\ldots,\\ -C=\int_0^x \beta\, dx+\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx+\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx+\ldots,\\ D=1+\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx+\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx\int_0^x \beta\, dx\int_0^x \alpha\, dx+\ldots\end{cases}$$

Les relations (4) permettent, d'autre part, d'écrire

$$\frac{dA}{dx}=-\alpha C,\qquad \frac{dD}{dx}=-\beta B,\qquad -\frac{dB}{dx}=\alpha D,\qquad -\frac{dC}{dx}=\beta A.$$

Quand les paramètres l, r, c et g se réduisent à des constantes, on retrouve sans difficulté les développements ordinaires.

(¹) Voir H. Parodi, *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 606.

On a donc

$$\frac{d}{dx}(\mathrm{AD}-\mathrm{BC}) = \mathrm{A}\frac{d\mathrm{D}}{dx} + \mathrm{D}\frac{d\mathrm{A}}{dx} - \mathrm{B}\frac{d\mathrm{C}}{dx} - \mathrm{C}\frac{d\mathrm{B}}{dx} = 0.$$

Ainsi l'expression de AD — BC demeure constante tout le long de la ligne; comme d'autre part, pour $x = 0$, $\mathrm{A} = \mathrm{D} = 1$ et $\mathrm{C} = \mathrm{B} = 0$, il est manifeste que la valeur constante de AD — BC est *l'unité*. La propagation dans une ligne quelconque est donc régie par des équations analogues à celles d'un quadripôle.

Cette dernière propriété a été signalée par M. Ravut (²), sans qu'il ait pu donner une expression directement calculable des coefficients A, B, C et D; la démonstration de cette propriété est immédiate à partir de nos formules.

SPECTROSCOPIE. — *Sur l'absorption par la vapeur de sodium de la raie jaune du Ciel nocturne.* Note de MM. **Jean Bricard** et **Alfred Kastler**, présentée par M. Charles Fabry.

L'un de nous avait précédemment utilisé (¹) une méthode simple pour étudier la finesse de la raie jaune crépusculaire : son absorption par une cuve à vapeur de sodium dont on fait varier la température et la pression. La même méthode a été reprise à l'Observatoire du Pic du Midi pour étudier la raie jaune du Ciel nocturne, mais avec un montage perfectionné comportant les éléments suivants :

La lentille L projette sur la fente FF′ d'un spectrographe très lumineux, à ouverture de chambre F/0,7, les images de trois cuves en quartz à faces parallèles C, C_1 et C_2. Chacune des cuves C_1 et C_2, d'épaisseur intérieure 10^{mm}, comporte une queue communiquant avec la cuve. Les deux cuves ont été évacuées et scellées après y avoir distillé un peu de sodium, et l'on a vérifié qu'elles présentent le phénomène de résonance optique. La cuve C, ouverte à l'air et constituée simplement par deux lames à faces parallèles, sert de cuve témoin; elle est placée entre les cuves C_1 et C_2 (*fig.* 1). On obtient ainsi sur la plaque photographique trois spectres superposés, correspondant chacun à la lumière ayant traversé les cuves C_1, C ou C_2.

L'ensemble des trois cuves est disposé dans un four électrique à trois compartiments. Dans le compartiment central se trouvent les trois cuves proprement dites; elles sont maintenues à la température T. Les queues sont maintenues aux températures θ_1 et θ_2 inférieures à T, et l'on peut admettre que la pression de vapeur dans chacune des cuves correspond à la température de sa queue. Lorsque le four n'est pas chauffé, il n'y a aucune absorption, et les trois

(²) *Rev. Génér. Électr.*, 7, 1920, p. 611; voir aussi Thomas, *ibid.*, 26, 1929, p. 567.

(¹) A. Kastler, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 530.

spectres sont également intenses. Lorsqu'on chauffe le four, il se produit un phénomène analogue à celui qui a été constaté avec la raie jaune du crépuscule : la raie jaune du Ciel nocturne, très intense à travers la cuve témoin, s'affaiblit et finit par disparaître lorsqu'elle est photographiée à travers les cuves de

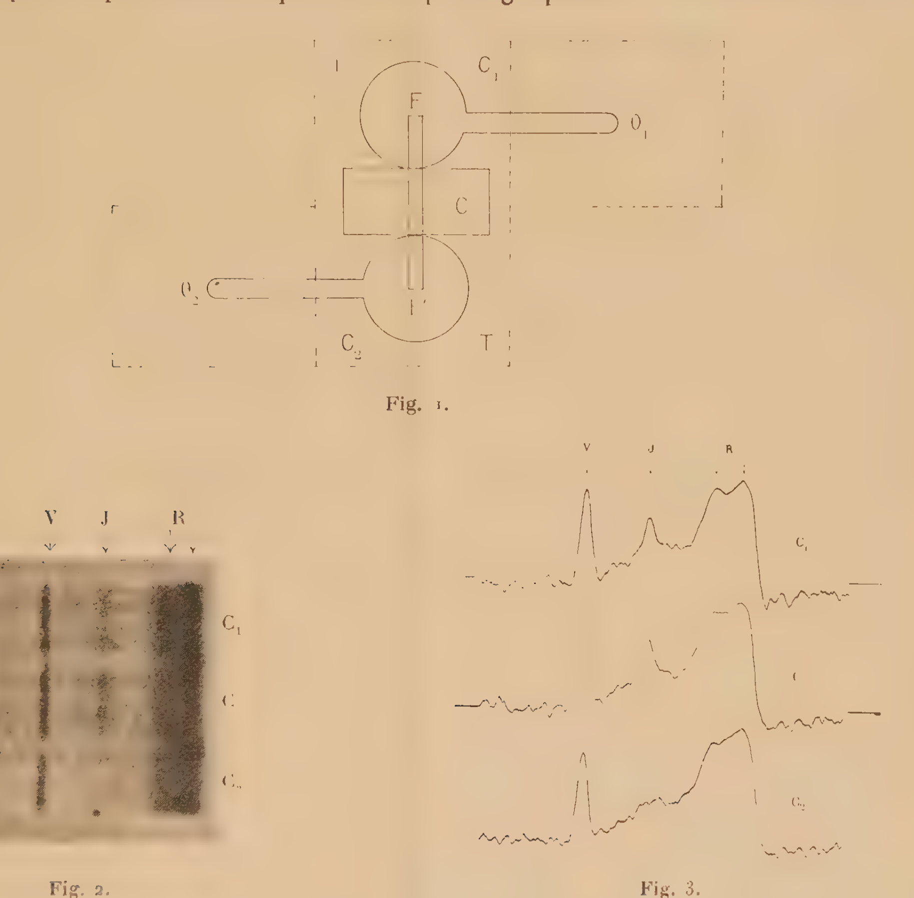


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

sodium qu'on chauffe progressivement. La figure 2 représente les spectres que l'on obtient dans les conditions suivantes :

$T = 216°$ C. .... $\begin{cases} \theta_1 = 149° \text{ C., queue de } C_1, \\ \theta_2 = 209° \text{ C., queue de } C_2. \end{cases}$

La figure 3 représente l'enregistrement microphotométrique des trois spectres. Alors que la raie verte du Ciel nocturne est également intense dans les trois spectres, il y a absorption totale de la raie jaune dans le spectre du bas (cuve C_2), et absorption partielle faible dans le spectre du haut (cuve C_1). Si l'on se base sur des calculs classiques (²), cet exemple montre que les

(²) A. C. G. Mitchell et M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge, 1934, pp. 122 et 323.

composantes de la raie jaune nocturne ont, comme celles de la raie jaune crépusculaire, une largeur de l'ordre de l'effet Döppler pur, soit environ 0,03 Å.

La lumière de la raie D se superpose à celle qui est diffusée par l'atmosphère et qui l'accompagne toujours en proportions variables. Le montage décrit ci-dessus permet d'éliminer la lumière due à ce fond continu : on peut l'évaluer dans le spectre où la raie est totalement absorbée. On peut ainsi mesurer le taux d'absorption de la vapeur de sodium dans le spectre où l'absorption est partielle.

Connaissant l'épaisseur de la cuve absorbante, sa température et la pression de vapeur, le calcul [2] permet de déterminer la largeur d'effet Döppler de la raie émise par la haute atmosphère, et l'on a ainsi des renseignements sur la température des atomes émetteurs. Des mesures d'absorption sont en cours pour la raie jaune crépusculaire.

PHOTOCHIMIE. — *Sur le mécanisme de l'émission de rayonnement ultraviolet par polarisation anodique.* Note de M. **René Audubert**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Certains métaux (Al, Ta, Mg, Si) utilisés comme anodes dans des électrolytes variés présentent des phénomènes de polarisation accompagnés d'effets lumineux dans le domaine du visible déjà signalés par de nombreux auteurs : on observe une luminescence uniforme sur toute la surface de l'anode caractérisée par une bande présentant un maximum aux environs de 4750 Å et, pour les très hautes densités de courant, un étincellement correspondant à un spectre de raies lié à la nature de l'électrode et à celle du liquide.

D'autre part, en 1933, j'ai montré, avec van Doormal [1], grâce à l'emploi des compteurs photoélectriques à AI et CuI, que ces phénomènes s'accompagnaient également d'émission de lumière ultraviolette. L'étude quantitative faite avec O. Viktorin [2] a montré que l'intensité J de l'émission était liée à l'intensité I du courant et au potentiel anodique V par la relation $J = kI.e^{bV}$, dont il est possible de rendre compte de la manière suivante. La polarisation anodique sur ces électrodes est due à la formation, par oxydation, d'une couche à haute résistance consécutive à la décharge des ions $\overline{OH}$. Conformément au mécanisme général de l'électrolyse [3], seuls se déchargent sur l'électrode des ions $\overline{OH}$ qui ont une énergie supérieure à l'énergie d'activation W_1 exigée pour le processus de décharge.

Si l'on représente respectivement par e et V la charge de l'électron et la

[1] *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1883.
[2] *Journ. Chem. Phys.*, **54**, 1937, p. 18.
[3] R. Audubert, *Journ. de Phys.*, 5e série, 3, 1942, p. 81.

différence de potentiel anode-liquide, une fraction α de l'énergie eV peut être transférée à l'ion et se retrancher de l'énergie W_1.

Admettons, d'autre part, que les radicaux formés puissent eux-mêmes conserver sous forme activée une fraction ou la totalité de l'énergie de l'ion et que l'émission soit due à des réactions entre radicaux activés et normaux du type :

	Réactions.	Effet thermique (en kg/cal).	Longueur d'onde (en Å).
(1)	$OH + OH^* \rightarrow H^2O^2 + h\nu_1$	130	2187
(2)	$OH + OH^* \rightarrow H^2O + \frac{1}{2}O^2 + h\nu_2$	156	1895
(3)	$OH^* + OH^* \rightarrow H^2O^2 + h\nu_3$	195	1458
(4)	$OH^* + OH^* \rightarrow H^2O + \frac{1}{2}O^2 + h\nu_4$	218	1304

Si l'on représente par W_2 l'énergie nécessaire pour que ces réactions photogéniques se produisent, la vitesse de formation des radicaux activés est

$$\frac{d[OH^*]}{dt} = k[\overline{OH}]e^{-\frac{W_2 - \alpha \mathcal{F} V}{RT}},$$

où $[\overline{OH}]$ représente l'activité ou la concentration des ions $\overline{OH}$, R la constante des gaz, T la température absolue et $\mathcal{F}$ le Faraday. Mais, étant données les valeurs élevées des potentiels anodiques, tous les ions $\overline{OH}$ atteignant l'électrode s'y déchargent, $k[\overline{OH}] \approx I$ et, enfin, en écrivant les équations relatives à la cinétique de ces différents processus, on a :

$$\frac{d[OH^*]}{dt} = \sum h\nu \quad k' I e^{\frac{\alpha \mathcal{F} V}{RT}}.$$

On retrouve donc, à partir de ces hypothèses, la relation expérimentale et au surplus, on constate, ainsi que l'exige la théorie, que les valeurs de α déduites des valeurs expérimentales de b sont < 1.

En admettant que l'énergie lumineuse est empruntée à l'énergie dégagée par la réaction, on peut calculer les fréquences d'émission à condition de connaître le niveau d'activation des radicaux OH.

Or M. Bonnemay et moi nous avons vérifié que des substances antioxygènes introduites dans le liquide anodique ont pour effet de supprimer ou d'atténuer la luminescence; si l'on rapproche ce fait de l'inhibition de la fluorescence dans ces mêmes substances, on peut raisonnablement admettre que la luminescence visible (4750 Å ou 60 kg/cal) est due à la désactivation du radical; en prenant ainsi pour énergie d'activation cette valeur, on trouve les bilans thermochimiques ainsi que les longueurs d'onde correspondantes contenus dans le tableau.

Il est possible de comparer ces résultats au spectre réel que l'on peut obtenir en disposant l'électrode polarisée devant la fente d'entrée d'un monochromateur à optique de quartz, un photocompteur à CuI étant placé devant la

fente de sortie. En tenant compte de la courbe de brillance spectrale du compteur, on obtient, dans le domaine de la sensibilité des compteurs, quatre bandes dont les positions sont indépendantes du potentiel anodique et de la nature de l'électrode et de celle du liquide :

$$1950 \pm 25, \quad 2190 \pm 15, \quad 2390 \pm 16, \quad 2530 \pm 35.$$

On vérifie que deux de ces bandes correspondent assez bien aux prévisions de la théorie. Il est en outre possible d'admettre que les réactions des types (3) et (4) peuvent s'effectuer en libérant une partie de leur énergie sous forme thermique et l'autre sous forme de lumière, le photon libéré étant dû à la désactivation de deux radicaux OH, c'est-à-dire correspondrait à 2370 Å, valeur très voisine de la 3e bande que l'on trouve dans le spectre.

En résumé, l'existence de réactions entre radicaux OH normaux et activés rend compte de l'existence de 3 sur 4 des bandes d'émission trouvées expérimentalement; elle permet en outre, de prévoir, ainsi qu'on le vérifie, que le spectre est indépendant de la nature de l'électrode et des conditions de la polarisation.

PHOTOCHIMIE. — *Sur une interprétation de la photolyse des azotures alcalins en solutions aqueuses.* Note [1] de M. **Maurice Bonnemay**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les mesures de la vitesse de décomposition des azotures alcalins sous l'influence de la lumière ultraviolette (2537 Å) permettent de faire les remarques suivantes [2].

La courbe $v = \varphi(t)$ représentant la variation de la vitesse de décomposition en fonction du temps présente une période d'induction, une période de décroissance rapide, un palier suivi d'une période de décroissance. Pour les concentrations inférieures à N/1000, on constate :

a. que l'allure de la courbe $v = \varphi(t)$ au voisinage de l'origine est parabolique;

b. que la vitesse moyenne pendant la première minute est proportionnelle à la concentration;

c. que l'ordonnée du palier de vitesse est proportionnelle au carré de la concentration.

En outre le rendement quantique est très faible au début de la réaction (10^{-1}), alors qu'au palier de vitesse il peut atteindre 10^4, ce qui est l'indice d'une réaction par chaînes. Enfin des résultats expérimentaux qui ont déjà été exposés [2] conduisent à penser que la photolyse se produit à partir de

---

(1) Séance du 17 mai 1943.

(2) *Comptes rendus*, **215**, 1942, p. 65; **216**, 1943, pp. 52, 154 et 230.

l'ion $(\overline{N_3})$, et que cet ion doit, avant de se décomposer, être amené, par l'action du rayonnement à une forme directement décomposable $(\overline{N_3})'$ dont la vie moyenne serait de 5 minutes.

R. Audubert et ses collaborateurs ont montré que la décomposition des azotures se produisait, dans le cas de la thermolyse en phase solide et de l'électrolyse, par l'intermédiaire d'azote activé électroniquement, N_2^*, agissant comme porteur de chaîne. En appliquant la même hypothèse au cas présent on est conduit à admettre le processus suivant :

$$\begin{array}{llr}
(\overline{N_3}) + h\nu & = (\overline{N_3})' \text{ constante de vitesse} \ldots\ldots & k_1 \\
H_2O + (\overline{N_3})' + h\nu & = N_2^\star + NH + (\overline{OH}) \ldots\ldots\ldots & u \\
H_2O + N_2^\star + (\overline{N_3}) & = N_2^\star + N_2 + NH + (\overline{OH}) \ldots\ldots\ldots & \alpha_1 \\
H_2O + N_2^\star + (\overline{N_3})' & = N_2^\star + N_2 + NH + (\overline{OH}) \ldots\ldots\ldots & \alpha_2 \\
(\overline{N_3})' & = (\overline{N_3}) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & k_2 \\
N_2^\star & = N_2 + h\nu_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \gamma
\end{array}$$

Les radicaux (NH) réagissant ensuite entre eux et avec l'eau pour donner des produits secondaires.

En appelant n, x, N, N', le nombre au temps t d'ions $(\overline{N_3})$, $(\overline{N_3})'$, de molécules (N_2) formées et de (N_2^*) respectivement, les équations de la cinétique s'écrivent

$$\frac{dx}{dt} = k_1 n - k_2 x - xu - \alpha_2 x N',$$

$$\frac{dN'}{dt} = xu - \gamma N',$$

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n N' + k_2 x - k_1 n,$$

et

$$v = \frac{dx}{dt} + \frac{dn}{dt} = -xu - \alpha_2 N x - \alpha_1 n N.$$

Ce système d'équations différentielles ne se résout pas dans le cas général. Mais l'expérience montre que, dans tous les cas, la quantité de produit inital décomposé est très faible quand le palier de vitesse est atteint. Nous pourrons donc rendre compte de la première partie de la courbe de vitesse, jusqu'au palier, en supposant que la concentration de ce produit reste constante et égale à n_0. On a alors, au voisinage du palier,

$$v = n_0 A(1 - e^{-Bt}) + \frac{c n_0^2 A}{\gamma} + \frac{c n_0^2 A}{B - \gamma} e^{-Bt},$$

où A, B, C sont des fonctions de α_1, α_2, k_1, k. En outre, au voisinage de l'origine, l'expression de v s'écrit

$$v = n_0 u k_1 t + \alpha_2 \frac{n_0 u k_1}{2} t^2 - (k_1 + u) n_0 u k_1 t^2 + \ldots.$$

On voit alors d'après ces formules que :

1° la vitesse au voisinage de l'origine doit être proportionnelle à n;

2° cette vitesse varie avec le temps comme une parabole;

3° la vitesse étant très petite au voisinage de $t=0$, on comprend que les rendements quantiques observés soient très faibles, la quantité de lumière absorbée restant sensiblement la même au cours de la réaction;

4° pour les valeurs de t assez grandes, les termes exponentiels deviennent très faibles et l'expression de v s'écrit

$$v = An_0 + \frac{cn_0^2 A}{\gamma}.$$

Cette formule rend bien compte de la variation de l'ordonnée du palier de vitesse avec la concentration; l'expérience montre en effet que An_0 est négligeable devant l'autre terme.

Enfin on rend également compte de la partie décroissante de la courbe expérimentale en admettant, suivant une approximation classique, qu'au bout d'un certain temps on a

$$\frac{dx}{dt} = 0, \qquad \frac{dN'}{dt} = 0.$$

Dans ces conditions on obtient

$$v = kJ\left[\frac{1}{k+u} + \frac{\alpha n_0 u}{\gamma(k+u)}\right] e^{-kt\left[\frac{1}{k+u} - \frac{\alpha n_0 u}{\gamma(k+u)}\right]} \qquad (k = k_1 + k_2),$$

où J est une constante d'intégration.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude, par la méthode d'absorption, du rayonnement de conversion interne émis par* Br^{82} (*34 heures*) *et par* Br^{80*} (*4,5 heures*). Note de M. **André Berthelot**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous utilisons l'appareil précédemment décrit [1] pour étudier les raies de conversion associées à la transition isomérique

$$Br^{80*}(4,5 \text{ heures}) \rightarrow Br^{80}(18 \text{ min.}).$$

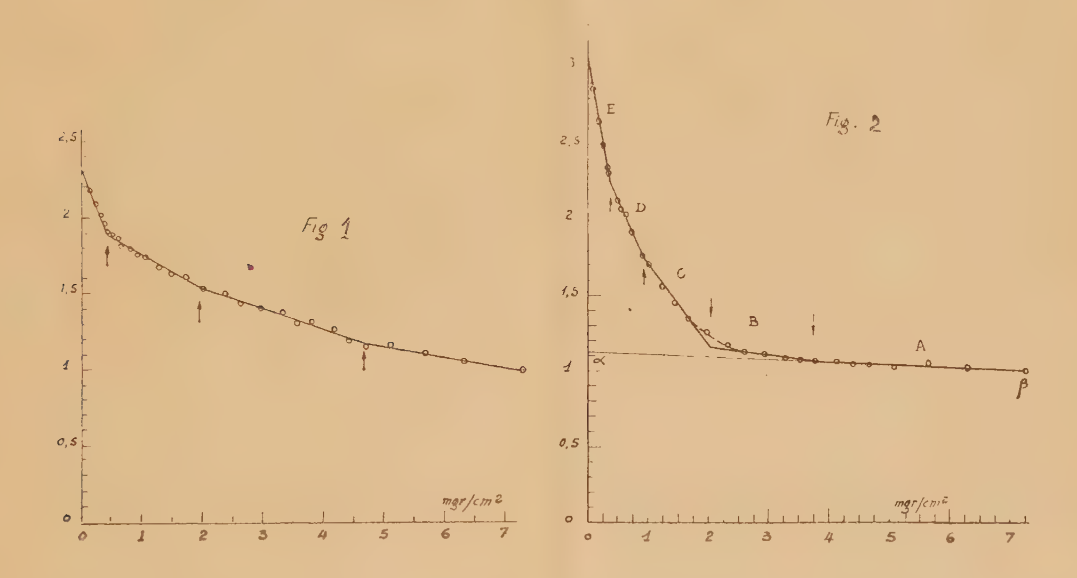
Les sources, préparées comme il a été indiqué, contiennent à l'origine les trois périodes : 18 minutes, 4,5 heures et 34 heures. L'équilibre de régime est établi entre les deux premières 3 heures après la fin d'irradiation, et l'activité totale décroît alors comme celle d'un mélange de deux périodes. C'est sur ce produit que l'on fait la mesure d'absorption.

La présence de Br^{82} (34 heures) entraîne la nécessité d'une correction. Son activité subsistant seule 48 heures après la fin d'irradiation, il est alors facile d'en étudier l'absorption. La courbe obtenue (*fig.* 1) présente 3 points

(1) *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 806.

anguleux correspondant respectivement à des écrans d'épaisseurs 0,40, 1,90 et 4,65 mg/cm², indiquant la présence de 3 raies de conversion que ces écrans absorbent complètement.

Pour étudier l'absorption du rayonnement du produit en équilibre de régime $Br^{80\star} \rightarrow Br^{80}$, nous en suivons avec différents écrans absorbants l'évolution au cours du temps pour une source donnée. Pour chaque écran utilisé, la courbe de décroissance obtenue est la somme de deux exponentielles de périodes 4 h 30 min et 34 heures. Nous utilisons dans chaque mesure un écran de référence de masse superficielle 7,27 mg/cm². Pour cet écran nous mesurons



l'activité au bout d'un temps suffisant pour que la période 34 heures soit seule présente et nous en déduisons l'activité à l'origine des mesures. La courbe d'absorption du Br^{82} précédemment déterminée permet alors de connaître les activités en période 34 heures pour les autres écrans. En faisant la différence, nous obtenons l'activité en période 4 h 30 min. pure. Pour obtenir une bonne précision, il est nécessaire, pour suivre la décroissance d'une source donnée, de n'utiliser qu'un nombre peu élevé d'écrans et de recommencer un certain nombre de fois avec des écrans différents en gardant naturellement le même écran de référence. La courbe d'absorption ainsi obtenue (*fig* 2) peut se décomposer en un certain nombre d'éléments rectilignes dont les intersections définissent les parcours extrapolés de raies électroniques associées à la transition isomérique. Les épaisseurs correspondantes des écrans d'aluminium sont 0,38, 0,95, 2,05, 3,75 mg/cm². La droite $\alpha\beta$ reproduit la courbe d'absorption des rayons β du Br^{80} dans son état fondamental. Elle coïncide avec la courbe dans la région A.

Les mesures de Valley et Mac Creary ([2]), au spectrographe magnétique, ont montré que 3 raies de conversion d'énergies 23,6, 35,5 et 47,2 keV étaient associées à la transition isomérique du brome. Il est naturel de leur attribuer les trois plus grandes des limites d'absorption indiquées. Nous pensons que la 4e est relative aux électrons Auger produits par effet photoélectrique interne après que l'atome ait été laissé dans un état excité par l'expulsion d'un électron de conversion K. Ces électrons ont été observés à la chambre de Wilson par Siday ([3]).

Les parcours réels attribuables à chacune des raies précédentes sont obtenus en majorant les épaisseurs d'écrans de 0,20 mg/cm^2 correspondant à la traversée du premier compteur et de 0,05 mg/cm^2 représentant l'épaisseur moyenne de support traversée par les rayons. Ils sont, au moins pour les deux plus faibles raies, assez nettement différents de ceux indiqués par Schonland ([4]), mais cela tient vraisemblablement à la différence des méthodes expérimentales. Les résultats précédents donnent 4 points d'une courbe énergie-parcours, valable pour le dispositif expérimental utilisé. Cette courbe permet d'estimer l'énergie des raies de conversion des éléments pour lesquels aucune mesure au spectrographe magnétique n'a été faite. Nous trouvons ainsi pour Br^{82}, outre une raie d'électrons Auger, les énergies 34 et 53 kV d'après les parcours déjà donnés.

La désintégration $\overset{+}{\beta}$ de ^{78}Br s'accompagnant d'une raie de conversion indiquant un niveau à 46 kV ([2]) et Kr^{83*} présentant un niveau à 46 kV ([5]), on remarquera que 4 noyaux voisins possèdent un niveau aux environs de 50 kV. Nous pensons que ceci n'est pas un effet du hasard, mais traduit une analogie de constitution, telle par exemple que l'existence au sein de ces noyaux de groupements de particules identiques.

DIFFUSION MOLÉCULAIRE. — *Effet Raman dans les cristaux; raies de l'ion ClO^{-3} dans le spectre Raman d'un cristal de chlorate de sodium.* Note de MM. **Auguste Rousset**, **Jean Laval** et **Robert Lochet**.

Dans l'étude de l'effet Raman des cristaux dont la maille renferme plusieurs ions (ou molécules), on peut, après avoir dénombré et classé les fréquences propres de l'ion, coupler les mouvements de tous les ions de la maille et expliquer ainsi la polarisation de certaines raies Raman du cristal : raies internes de l'eau de cristallisation du gypse ([1]), raies externes du naphtalène ([2])

([2]) *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 863.

([3]) *Proc. Roy. Soc.*, 178, 1941, p. 189.

([4]) Rutheford, *Radiations from Radioactive Substances*, p. 422.

([5]) Helmholtz, *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 415.

([1]) J. Cabannes et R. Aynard, *Journal de Physique*, 3, 1942, p. 137.

([2]) A. Kastler et A. Rousset, *Journal de Physique*, 2, 1941, p. 49.

et des dérivés dihalogénés du benzène ([3]). Cette méthode va nous permettre d'interpréter la structure et l'état de polarisation de certaines raies Raman d'un cristal de chlorate de sodium à partir des oscillations externes et internes de l'ion ClO^{-3}.

I. Prévisions théoriques. — 1° *Raies externes.* — L'ion ClO^{-3} a une structure pyramidale régulière; ses ellipsoïdes d'inertie et des réfractivités sont de révolution; seuls les pivotements autour d'axes perpendiculaires à l'axe terniaire sont actifs; tous ces pivotements ayant même fréquence, le mouvement de l'ion est une précession autour de l'axe terniaire. Nous avons déjà calculé le tenseur $[a]$ qui relie les amplitudes des vecteurs lumineux, incident et diffusé, rapportés aux axes x, y, z de l'ion (y : axe terniaire) ([2]); il est caractérisé par $a_{xx}=a_{yy}=a_{zz}=0$, $a_{xz}=0$; $a_{xy}=a_{yz}$. Pour l'ensemble des 4 ions ClO^{-3} de la maille, le tenseur $[A]$, rapporté aux arêtes 1, 2, 3 du cube élémentaire, est de la forme $A_{11}=A_{22}=A_{33}$, $A_{12}=A_{23}=A_{31}$. Mais par rapport aux trois axes binaires hélicoïdaux équivalents 1, 2, 3, une oscillation de la maille peut être totalement symétrique ($A_{ij}=0$) ou triplement dégénérée ($A_{ii}=0$). *Aux mouvements de précession des ions* ClO^{-3} *doivent donc correspondre 2 raies Raman de fréquences voisines, l'une symétrique, l'autre dégénérée, dont les tenseurs sont complémentaires.*

2° *Raies internes.* — La pyramide régulière ClO^{-3} admet 4 fréquences fondamentales : 2 symétriques, 2 doublement dégénérées.

Pour une *vibration symétrique*, le tenseur $[b]$, rapporté aux axes xyz de l'ion, est caractérisé par $b_{xx}=b_{zz}\neq b_{yy}$, $b_{xy}=b_{yz}=b_{zx}=0$. Le tenseur $[B]$, rapporté aux axes 1, 2, 3 du cristal, est caractérisé par $B_{11}=B_{22}=B_{33}$ et $B_{12}=B_{23}=B_{13}=0$. *Il ne doit apparaître qu'une raie polarisée.*

Au cours d'une *oscillation dégénérée* du groupe de symétrie C_{3v}, l'ellipsoïde des réfractivités de l'ion non déformé effectue un mouvement de précession autour de l'axe ternaire. Le tenseur a donc la même forme que pour une précession vraie, et, comme pour la raie externe, *à chacune des 2 raies doublement dégénérées de l'ion* ClO^3 *correspondront dans le cristal 2 raies voisines, l'une symétrique, l'autre triplement dégénérée.*

II. Résultats expérimentaux. — 1° *Mesure des fréquences.* — Nous avons obtenu un spectre Raman plus complet que tous ceux déjà publiés ([4]). Voici la liste des fréquences, en cm^{-1}, avec les intensités relatives : 66,5 (1), 92,5 (0), [122,5-130] (3), 179 (0), [480-487] (6), 625 (3), [933-936] (10), [963-968] (2), 984 (5), 1003 (0), 1026 (5), 1285 (0).

L'existence de la raie 179 est confirmée; les raies 1003 et 1285 sont des raies nouvelles; *les doublets, entre crochets, n'avaient jamais été résolus jusqu'ici.*

2° *Mesure des polarisations.* — Dans le montage classique transversal, on est

([3]) A. Rousset et R. Lochet, *Journal de Physique*, 3, 1942, p. 146.

([4]) *Tables annuelles des Constantes et Données numériques*, XII, sect. 26, p. 23.

gêné par le pouvoir rotatoire; nous décrirons ultérieurement les dispositifs qui nous ont conduits aux résultats que nous reportons ci-dessous : [(S) désigne une raie symétrique, (D) une raie triplement dégénérée].

Le doublet externe 122,5 (D)-130 (S) vérifie bien notre hypothèse d'une précession des ions ClO^{-3} autour de leurs axes de symétrie.

Le doublet interne 480 (S)-487 (D) provient de la forte raie, doublement dégénérée, de l'ion que l'on trouve, dépolarisée, en 479 dans la solution. La seconde raie dégénérée de l'ion apparaît dans le cristal sous la forme du doublet 963 (S)-968 (D). D'abord confondue avec la fréquence 1026 par les auteurs qui ne l'avaient pas observée en solution, elle avait été ensuite indiquée en 984 par J.-P. Mathieu et G. Gallet ([5]) qui avaient décelé une bande en 980 dans la solution. Les 2 raies dégénérées, 984 et 1026, doivent être attribuées à des mouvements d'ensemble des ions ClO^{-3} et Na^{+}.

La raie symétrique de valence paraît sous la forme d'une raie intense, polarisée, avec sensiblement la même fréquence, 936, dans le cristal et dans la solution. Mais nous n'avons pas retrouvé dans le spectre du cristal la seconde raie symétrique de l'ion. Parce qu'il existe une raie polarisée en 620 cm^{-1} dans le spectre des solutions, tous les auteurs ont confondu jusqu'ici la raie symétrique de déformation des valences avec la raie 625 du cristal; cette attribution est inexacte, car, d'après nos mesures de polarisation, la raie 625 est une raie dégénérée. Quant au satellite 933 de la raie 936, sa faible intensité et sa polarisation peuvent s'expliquer par un effet d'isotopie du chlore.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la connaissance des* pH *correspondant aux seuils de précipitation des éléments des terres rares*. Note de Mme **Marcelle Trombe**.

Les bases fortes et l'ammoniaque donnent dans les solutions salines de terres rares un précipité d'hydroxyde ou de sel basique. Le pH pour lequel ce précipité se produit varie avec la nature de l'élément rare à précipiter et sa concentration dans la solution. Cette propriété a pu être utilisée, entre autres, par G. Urbain ([1]), Prandlt ([2]), E. W. Dorfurt et O. Schhliephake ([3]) pour séparer, par précipitations fractionnées, à l'aide d'ammoniaque, plusieurs éléments à l'état pur.

Il est nécessaire pour obtenir le maximum d'efficacité du fractionnement d'introduire l'ammoniaque sous forme extrêmement diluée, telle que sa concentration finale C_2 soit très voisine de sa concentration initiale C_1.

Le pH obtenu est ainsi pratiquement constant en tous les points de la solution et, si la valeur de C_1 est convenablement choisie, les meilleures conditions de séparation sont réalisées.

([5]) *Bull. Soc. franç. Minér.*, **65**, 1942, p. 6.

([1]) *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, **19**, 1900, pp. 184 et 274.

([2]) *Z. anorg. Chem.*, **143**, 1925, pp. 277-284.

([3]) *Z. anorg. Chem.*, **170**, 1928, pp. 129-144.

En effet, si V et v sont respectivement les volumes de la solution ammoniacale et de la solution à précipiter, on a $C_1 V = C_2(V + v)$, donc $C_2 \to C_1$ pour $V + v/V \to 1$.

Le volume V doit être considérable.

On évite cet inconvénient en introduisant l'ammoniaque non plus sous forme de solution, mais sous forme de gaz, dilué par de l'air et circulant par barbotage dans la solution de terres rares; cette méthode, récemment publiée par F. Trombe ([4]), a été utilisée pour mes essais.

En 1925, Britton ([5]) a étudié, pour tous les éléments du groupe du cérium, la variation de pH que l'on observe par addition progressive de soude (0,1 N) dans une solution de sel rare, environ 0,001 moléculaire; les pH, des seuils de précipitation observés, doivent être dans ces conditions très inférieurs aux pH réels de la précipitation au contact des deux phases liquides (C_2 très inférieur à C_1).

Mes essais sur les éléments cériques et yttriques, à l'état pur, paraissent à l'abri de cette cause d'erreur. J'ai en effet réalisé l'approche du pH correspondant au seuil de précipitation, de façon très progressive, par dissolution lente de gaz ammoniac (très dilué dans l'air), circulant dans la solution de nitrate de l'élément rare à précipiter. On obtient dans tous les cas un état colloïdal plus ou moins stable, qui précède l'état de floculation et la séparation du précipité. A ce moment le pH tombe brusquement, puis croît à nouveau très lentement à mesure que la concentration de la solution en ion rare décroît. Les courbes (*fig.* 1 et 2) montrent pour le nitrate de néodyme en solution

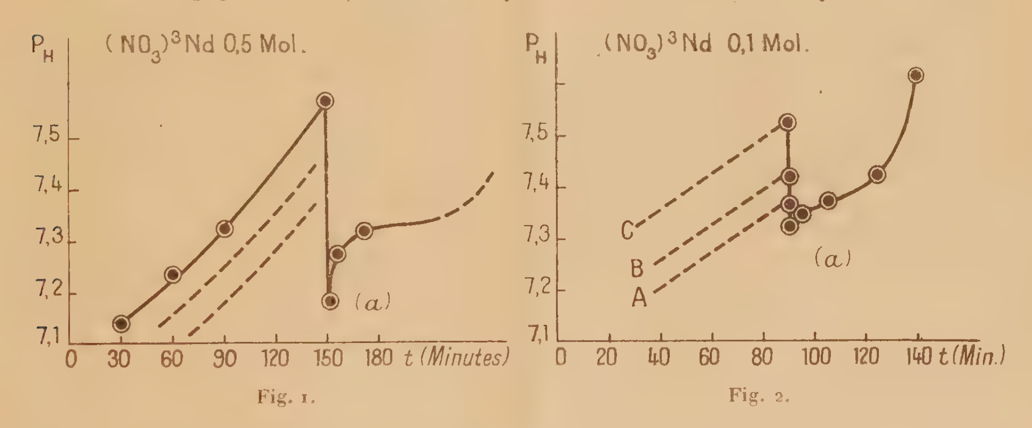


Fig. 1.

Fig. 2.

(0,5 et 0,1 mol) l'allure de ce phénomène dont l'importance croît 1° avec la concentration de l'ion rare; 2° en raison inverse de la rapidité d'admission de la base dans la solution. Au-dessous de la concentration 0,05 mol, il n'est plus observable.

Pour les fortes concentrations, le pH minimum [*fig.* 1 (*a*) et 2 (*a*)] a été adopté comme correspondant au seuil de précipitation (*fig.* 3). Pour les faibles concentrations, la valeur du pH indiquée correspond au point d'inflexion de la courbe de saturation. J'ai déterminé la valeur de ces pH pour les concen-

([4]) *Comptes rendus*, 215, 1942, pp. 539-541.

([5]) *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 2110.

trations 0,5; 0,1; 0,05; 0,01 et 0,005 moléculaires, par comparaison, à l'aide d'une électrode de verre, de solutions de pH voisins, préalablement étalonnées par une électrode à hydrogène.

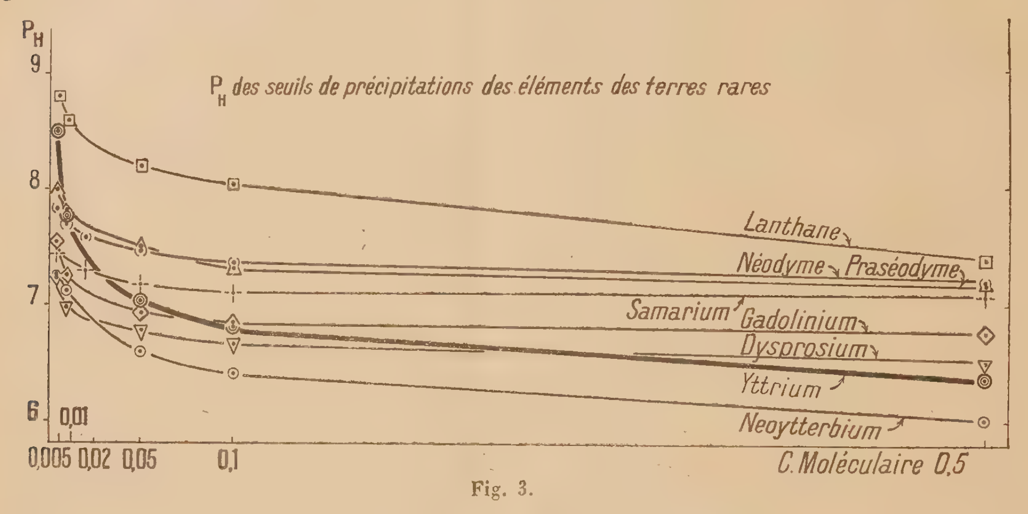


Fig. 3.

Mes résultats permettent les conclusions suivantes :

1° Les pH mesurés pour les éléments cériques sont à concentration égale, plus élevés que ceux donnés par Britton (0,3 à 0,6).

2° La variation du pH (ΔpH), en fonction de la concentration, est très notable. Dans le domaine de concentration étudié, on trouve pour ΔpH : La, 1,44; Pr, 0,85; Nd, 0,65; Sa, 0,39; Gd, 0,80; Dy, 0,75; Yb, 1,25; Y, 2,14. Dans le groupe cérique ΔpH décroît régulièrement du lanthane au samarium.

3° La valeur très élevée de ΔpH, 2,14, pour l'yttrium, explique l'incohérence des résultats obtenus dans le classement de ce métal par précipitation basique. Aux concentrations élevées il se situe dans le milieu du groupe yttrique; aux faibles concentrations, par contre, il rejoint la tête du groupe cérique.

4° Les courbes de la figure 3 permettent de choisir les intervalles de pH les plus grands entre deux ou plusieurs éléments, et ainsi de connaître les concentrations les plus favorables à leur séparation.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les transformations du métaphosphate de sodium vitreux.* Note de M. **André Boullé**, présentée par M. Paul Lebeau.

On sait que le trimétaphosphate de sodium, préparé, soit par la méthode de Knorre [1], soit par déshydratation de l'orthophosphate monosodique PO^4H^2Na, ne subit aucune transformation par chauffage [2] jusqu'à la fusion

---

(1) Knorre indique la réaction suivante à 300° :

$$NO^3NH^4 + PO^4HNa^2 \rightarrow PO^3Na + NO^3Na + NH^3 + H^2O$$

(2) Boullé, *Comptes rendus*, 202, 1935, pp. 658 et 832; *Thèse*, Paris, 1942, p. 36.

à 640°; le refroidissement rapide du liquide donne un verre soluble, que l'on considère comme un hexamétaphosphate complexe $[(PO^3)^6Na^2]Na^4$.

Nous avons montré (³) que le recuit du produit vitreux, suivi par analyse thermique différentielle et diagrammes X de poudres, provoque la cristallisation à 300° à l'état de trimétaphosphate.

L'étude du refroidissement lent du sel de Graham liquide a été faite par M. Pascal (⁴), qui a réalisé la cristallisation, dans un produit fortement surfondu, d'un nouveau métaphosphate insoluble, qu'il a appelé sel de Kurrol (⁵). Ce corps serait totalement différent du sel insoluble de Maddrell résultant de la déshydratation, dès 250°, du pyrophosphate acide $P^2O^7Na^2H^2$. M. Pascal a reproduit plus commodément le sel de Kurrol en utilisant la pyrogénation à 500° des monoalcoylphosphates suivant la réaction

$$PO^4H(C^2H^5)Na \rightarrow PO^3Na + C^2H^5.OH.$$

Le métaphosphate obtenu se dissout dans les solutions diluées de pyro- et d'hexamétaphosphate de sodium en donnant des liqueurs visqueuses, et la viscosité des solutions varie lorsqu'on les prépare à partir de sel de Kurrol calciné à diverses températures jusqu'à fusion : 810°; de ces variations, M. Pascal a déduit l'existence pour ce métaphosphate de transformations réversibles représentées par le schéma

$$PO^4H(C^2H^5)Na \xrightarrow[500°]{} \text{sel de Kurrol I} \underset{595°}{\rightleftarrows} \text{Kurrol II} \underset{728°}{\rightleftarrows} \text{Kurrol III} \underset{810°}{\rightleftarrows} \text{Kurrol IV (liquide)}.$$

Récemment Bonneman (⁶), reprenant l'étude de la pyrogénation de $PO^4H(C^2H^5)Na$, a montré qu'on obtient dès 200° non le sel de Kurrol décrit ci-dessus, mais un métaphosphate mal cristallisé, soluble dans l'eau et qui serait probablement le dimère $(PO^3)^2Na^2$.

Plus récemment encore Huber et Klumpner (⁷) ont suivi à nouveau le refroidissement lent du sel de Graham fondu en opérant de manière à ce que la température baisse de 650 à 550° en plusieurs heures. Dans ces conditions les auteurs préparent un métaphosphate insoluble qui ne présente pas les caractères de celui décrit par M. Pascal; en particulier, il n'est pas soluble dans les solutions de pyrophosphate de sodium; son point de fusion est nettement distinct, 640° au lieu de 810°; enfin l'évolution par chauffage est également différente.

Dans des recherches antérieures non publiées, nous avons constaté les faits suivants :

1° Le métaphosphate liquide provenant de la fusion à 640° du triméta A, d'une origine quelconque, peut être maintenu en surfusion jusqu'à des températures inférieures à 550°, c'est-à-dire dans un domaine de température où le méta B peut exister; nous avons dit (⁸) que le méta B peut être considéré

(³) *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 223; *Thèse*, Paris, 1941, p. 39.

(⁴) *Bull. Soc. Chim.*, **35**, 1924, p. 1124.

(⁵) Désignation résultant de l'analogie observée par M. Pascal entre l'évolution par chauffage du produit préparé et celle des métaphosphates de potassium obtenus par Kurrol à partir de PO^4H^2K et étudiés par M. Pascal.

(⁶) *Thèse*, Paris, 1941, p. 69.

(⁷) *Zeits. anorg. Chem.*, **251**, 1943, p. 213.

(⁸) *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 915; *Thèse*, Paris, 1941, p. 34.

comme le principal constituant du sel de Maddrell, et l'on sait que la transformation irréversible méta B → triméta A s'effectue rapidement au-dessus de 550°.

2° Lors du refroidissement très lent du métaphosphate liquide, les premiers cristaux apparaissent à 590° et le produit est entièrement solidifié à 540°. Il y a toujours sur les bords du creuset une faible partie du produit qui est à l'état vitreux, tandis que le centre est bien cristallisé.

3° Le spectre X du produit brut de refroidissement est très voisin de celui du triméta A. La reprise par l'eau dissout une grande partie de la masse et la précipitation de la solution par l'alcool donne du triméta A caractérisé par son spectre X et son précipité argentique. L'insoluble est séché dans le vide; son spectre X est celui du méta B et sa calcination, suivie par analyse thermique et diagrammes X, provoque la transformation connue en triméta A.

Ainsi s'expliquent les observations de Huber et Klumpner : le métaphosphate insoluble qu'ils obtiennent est bien le sel de Maddrell, du moins le méta B, qui évolue suivant le processus décrit vers le triméta A. Nous n'avons pas pratiqué l'amorçage de la masse surfondue comme l'ont fait Huber et Klumpner, si bien que le rendement en sel insoluble est beaucoup plus faible dans nos expériences. Mais notre mode opératoire confirme la stabilité du triméta A qui constitue la majeure partie du produit de refroidissement lent du liquide provenant de sa fusion.

De l'ensemble de ces recherches, il résulte :

1° que, pour le sodium, la pyrogénation des alcoylphosphates et le refroidissement lent du liquide provenant de la fusion du trimétaphosphate ne conduisent pas à la formation de métaphosphates analogues aux sels de Kurrol décrits pour le potassium.

2° que le refroidissement lent du liquide ci-dessus donne un mélange de triméta A et de méta B en proportions variables avec la température à laquelle s'effectue la cristallisation et avec l'addition de germes convenables.

On peut donc dire que, dans l'état actuel des recherches, les métaphosphates de sodium et de potassium évoluent de manières très différentes par chauffage :

Dans le cas du sodium, les variétés insolubles (méta B et D) et le sel de Graham (métal vitreux) se transforment toujours en trimétaphosphate soluble qui, par fusion à 640°, donne le métaphosphate liquide étudié précédemment;

Dans le cas du potassium, au contraire, les variétés solubles (triméta, tétraméta) et le métaphosphate précipité amorphe se transforment toujours en sel insoluble de Kurrol.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Saponification d'amides tartriques.*

Note de M. **Marius Badoche**, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours d'une précédente étude sur la saponification des amides, effectuée avec M. Delépine, nous avions observé que le *d*-tartramide chauffé avec les

alcalis se transformait en un acide tartrique d'activité optique très peu inférieure à celle de l'acide pur; ceci nous amenait à conclure à l'absence de racémisation. La saponification alcaline ne pouvait se faire par l'intermédiaire d'une double forme transitoire énol-amine. Si, en effet, le passage par la forme (I), énol-amine double, avait précédé effectivement la saponification alcaline, on aurait dû récolter, après rétablissement de la forme acide, de l'acide racémique (II) et de l'acide inactif par nature (III).

Acide *l*.
H OH
$CO^2H \cdot C \cdot C \cdot CO^2H$
HO H

(II) .... ← $\begin{matrix}HO\\H^2N\end{matrix}>C:C(OH)\cdot(HO)C:C<\begin{matrix}OH\\NH^2\end{matrix}$ (I) → $CO^2H \cdot C \cdot C \cdot CO^2H$ (III)

HO H
$CO^2H \cdot C \cdot C \cdot CO^2H$
H OH
Acide *d*.

HO OH / H H — Acide inactif.

L'expérience montrant que l'acide tartrique se retrouve sans acide racémique, c'est que la saponification suit une autre voie. J'ai pensé qu'il était intéressant de reprendre le travail; d'où de nouvelles recherches qui furent guidées par la supposition que le tartramide (IV), au lieu de passer par une double énolisation simultanée (I), subit une énolisation simple (V), c'est-à-dire qu'une seule fonction est d'abord touchée, s'énolise et se saponifie, tandis que l'autre reste sous sa forme habituelle, quitte à se modifier par la suite. De la sorte, un amide tartrique actif (IV) donnera (V) et (VI), suivant que l'on suppose que c'est la fonction amide de gauche ou celle de droite, qui est touchée; en réalité, il n'y a qu'un corps, (V) et (VI) étant identiques. Mais ce corps (V), après saponification et rétablissement des schémas habituels, ne pourra donner que (VII) et (VIII) :

(V) $\begin{matrix}HO\\NH^2\end{matrix}>C:C(OH)\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot CONH^2$ ← $CONH^2 \cdot C \cdot C \cdot CONH^2$ (HO H / H OH) (IV) → $CONH^2 \cdot \overset{HO}{\underset{H}{C}} \cdot (OH)C:C<\begin{matrix}NH^2\\OH\end{matrix}$ (VI)

(VII) $CO^2H \cdot C \cdot C \cdot CONH^2$ (HO H / H OH) $CO^2H \cdot C \cdot C \cdot CONH^2$ (H H / HO OH) (VIII);

c'est-à-dire que, si l'on est parti du *d*-tartramide (IV), on récoltera, après saponification alcaline, de l'acide *d*-thréotartramique (VII) et de l'acide *d*-érythrotartramique (VIII), sans que puissent se former leurs antipodes et, par suite, il n'y aura pas de mono-amide racémique. Pratiquement c'est l'acide *d*-thréotartramique qui se forme dans la proportion de 98 %.

En continuant le raisonnement précédent, la deuxième fonction amide

de (VII), sous l'action d'une nouvelle molécule d'alcali, passera à son tour par la forme énol-amine correspondant au schéma (IX):

$$
(\mathrm{X})\quad \mathrm{CO^2H}\cdot\overset{\mathrm{HO}}{\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}}\cdot\overset{\mathrm{H}}{\underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{C}}}\cdot\mathrm{CO^2H} \leftarrow \underset{(\mathrm{IX})}{\mathrm{CO^2H}\cdot\overset{\mathrm{HO}}{\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}}\cdot(\mathrm{HO})\mathrm{C{:}C}\!<\!{}^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{NH^2}}} \rightarrow \mathrm{CO^2H}\cdot\overset{\mathrm{HO}}{\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}}\cdot\overset{\mathrm{OH}}{\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}}\cdot\mathrm{CO^2H}\quad(\mathrm{XI});
$$

celle-ci, après saponification, conduira aux acides représentés par (X) et (XI) : acide *d*-tartrique et acide *i*-tartrique. Mais là encore, pas d'acide racémique, ce qui est d'ailleurs en parfait accord avec les faits expérimentaux.

Ainsi la non-racémisation du *d*-tartramide, au cours de la saponification alcaline, s'explique elle aussi par l'hypothèse de la forme intermédiaire énol-amine, à condition d'admettre que le carbone asymétrique qui subsiste en (IX) oriente son futur voisin d'une façon très prépondérante, selon le schéma (X), bien que la production d'acide inactif (XI) soit possible; on en a recueilli 5 % contre 95 % d'acide *d*-tartrique.

Mais si ces suppositions d'orientation prépondérante sont vraies, la saponification alcaline du tartramide inactif par nature devra fournir de l'acide racémique, comme l'indiquent les schémas ci-dessous :

$$
(\mathrm{XII})\ {}^{\mathrm{HO}}_{\mathrm{NH^2}}\!>\!\mathrm{C{:}C(OH)}\cdot\overset{\mathrm{H}}{\underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{C}}}\cdot\mathrm{CONH^2} \leftarrow \underset{\text{Tartramide inactif.}}{\mathrm{CONH^2}\cdot\overset{\mathrm{H}}{\underset{\mathrm{HO}}{\mathrm{C}}}\cdot\overset{\mathrm{H}}{\underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{C}}}\cdot\mathrm{CONH^2}} \rightarrow \mathrm{CONH^2}\cdot\overset{\mathrm{H}}{\underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{C}}}\cdot(\mathrm{OH})\mathrm{C{:}C}\!<\!{}^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{NH^2}}\ (\mathrm{XIII})
$$

$$
\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow
$$

$$
(\mathrm{XIV})\ \underset{\text{Amide } d.}{\mathrm{CO^2H}\cdot\overset{\mathrm{HO}}{\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}}\cdot\overset{\mathrm{H}}{\underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{C}}}\cdot\mathrm{CONH^2}} \qquad \underset{\text{Amide } l.}{\mathrm{CONH^2}\cdot\overset{\mathrm{H}}{\underset{\mathrm{HO}}{\mathrm{C}}}\cdot\overset{\mathrm{OH}}{\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}}\cdot\mathrm{CO^2H}}\ (\mathrm{XV})
$$

Si (VII) représente l'acide *d*-thréotartramique, (XIV) lui est identique et (XV) est son image; la saponification donnera donc de l'acide *dl*-thréotartramique. L'expérience a montré qu'on obtenait finalement 20 % d'acide *dl*-tartrique (racémique); toutefois, comme le rendement n'est pas intégral, c'est que le processus ordinaire entre en concurrence avec la voie indiquée ci-dessus pour redonner de l'acide inactif.

Ceci ne gêne en rien le fait que le *d*-tartramide, puis l'acide *d*-thréotartramique conduisent à l'acide *d*-tartrique, puisque si une partie de la réaction se passe également suivant le processus ordinaire, c'est pour restituer l'acide *d*-tartrique originel, auquel vient s'ajouter celui qui résulte des passages supposés. Si ceux-ci ne sont pas nécessaires pour le cas du *d*-tartramide, ils le deviennent dans celui du *i*-tartramide, reproduisant ainsi les notions développées avec M. Delépine dans notre travail sur la saponification des amides. Ces diverses suppositions sont en complet accord avec les faits expérimentaux dont les détails ne peuvent trouver place ici. Noter que ces saponifications ont

lieu à des températures (100°) et concentrations en alcali qui ne provoquent pas la transformation des acides. La fonction amide confère donc une sensibilité spéciale, grâce à sa transformation en énol-amine.

GÉOLOGIE. — *Importance et signification paléobiologique des déserts Cambro-Siluriens.* Note [1] de M. **André Cailleux**, transmise par M. Lucien Cayeux.

Quelques exemples d'action géologique du vent ont été déjà signalés dans le Cambrien et le Silurien de Suède [2], de Léningrad [3] et d'Amérique. L'examen au binoculaire des formes et aspects des grains de grès, sur des échantillons où ils ne sont pas masqués par le ciment, m'a montré qu'il s'agit là d'une manifestation non pas sporadique, mais au contraire très constante et très accusée : en Europe, de l'Armorique à la Baltique, aussi bien qu'aux États-Unis et au Sahara, les grains ronds-mats, façonnés par le vent, s'avèrent à peu d'exceptions près, aussi abondants dans le Cambro-Silurien que dans les sables sahariens actuels, et incomparablement plus que dans le Crétacé et le Tertiaire. Le fait qu'ils coexistent souvent avec des fossiles marins est banal : on en connaît des équivalents dans la nature actuelle (fond de la mer du Nord; rivage des Landes de Gascogne); il tient simplement à ce que le façonnement éolien, une fois acquis, n'est que très lentement oblitéré par les remaniements ultérieurs dans l'eau. D'autre part, l'extrême rareté, dans le Cambro-Silurien, des grains émoussés-luisants, façonnés dans l'eau, contrastant avec leur nette prédominance au Crétacé et au Tertiaire, n'implique pas forcément que l'action de l'eau ait été particulièrement faible, mais seulement qu'elle a été largement surpassée, dans ses effets érosifs, par l'action plus puissante du vent. Ainsi la rareté des grains émoussés-luisants, comme la fréquence des ronds-mats, montrent qu'au Cambro-Silurien, contrairement au Crétacé et au Tertiaire, les plates-formes continentales ont été très généralement soumises à une intense action érosive du vent; ce qui exige qu'elles aient été dépourvues de couvert végétal protecteur. A en juger par les échantillons examinés, les actions désertiques ont d'ailleurs fort bien pu commencer avant le Cambro-Silurien et se maintenir un peu après.

Leur extension à des terres aussi éloignées les unes des autres que les boucliers baltique, canadien et saharien exclut qu'elles aient toutes relevé de conditions climatiques locales, tropicales, par exemple. Pour une partie au moins d'entre elles, d'autres causes plus générales ont dû jouer, qui n'ont pas nécessairement été climatiques; les facteurs météorologiques, tels que les précipitations, ont pu être, comme à présent, souvent propices à la végétation :

---

(1) Séance du 15 janvier 1943.

(2) A. G. Nathorst, *Öfver. K. Svenska Vetensk. Akad. Förh.*, XLII, 1885.

(3) L. Cayeux, *Comptes rendus*, **194**, 1932, pp. 1535-1537.

si les terres sont néanmoins demeurées désertiques, c'est peut-être simplement parce qu'il n'existait pas encore de flore terrestre. Nous rejoignons ainsi une hypothèse depuis longtemps émise par les paléobotanistes. On sait en effet que les plantes terrestres apparaissent pour la première fois, timidement, au Dévonien. On s'était à vrai dire demandé si leur absence dans les formations plus anciennes n'était pas une simple apparence, tenant à la rareté des documents paléontologiques. Les données d'ordre physique, beaucoup moins fragmentaires, apportées par la forme et l'aspect des grains de sable, conduisent à penser que l'absence fut bien réelle, et que les anciens continents ont été effectivement désertiques.

Le tableau ci-dessous indique comment se répartissent dans les échantillons d'Europe, Afrique et Amérique que j'ai personnellement examinés, les marques d'usure par le vent et par l'eau : on voit que l'usure par le vent, prédominante au Cambro-Silurien (65-70 %), cède le pas, au Crétacé et au Tertiaire, à une intense usure dans l'eau (80-85 %) :

	Pourcentage des sables et grès. Sans grains émoussés-luisants. Sans ronds-mats (ou 1 %). Pas d'usure.	Sans grains émoussés-luisants. Avec 2 à 95 % de ronds-mats Usure par vent seul.	Renfermant 1 à 9 % de grains émoussés-luisants. Usure dans l'eau modérée.	Renfermant 10 à 90 % de grains émoussés-luisants. Usure dans l'eau intense.	Nombre d'échantillons examinés.
Quaternaire et actuel ...	15	10	35	40	1721
Tertiaire	5	Rares	10-15	80-85	252
Crétacé	5-10	5	5-10	80	106
Jurassique	–	–		Existent	4
Permo-Trias	5	60	30	5	27
Carbonifère	Existent	–	–	–	3
Dévonien	–	75	20	5	16
Cambro-Silurien	10	65-70	15-20	5	22
Précambrien	–	Existent	–	–	2

Bien qu'ayant appliqué ici la méthode même des *causes actuelles* de Lyell, nous sommes donc conduit à imaginer, pour les déserts anciens, la possibilité de causes paléobiologiques, très différentes des causes actuelles, climatiques. Nous retrouvons ainsi, dans le domaine continental, la conclusion formulée par Cayeux (4) à propos du domaine marin : « Bien des causes anciennes n'ont pas leur équivalent parmi les causes actuelles » et : « Il est nécessaire de réserver une place à des causes anciennes, à côté des causes actuelles, dans l'étude des formations sédimentaires de l'écorce terrestre, si l'on veut faire appel à toutes les lumières susceptibles de nous en donner l'intelligence ».

(4) *Causes anciennes et causes actuelles en Géologie*, Paris, 1941, p. 79.

TECTONIQUE. — *Essai d'interprétation de quelques failles complexes du Bassin de Paris.* Note de M. **René Abrard.**

Les failles du Bassin de Paris paraissent, pour la plupart, pouvoir se répartir entre deux systèmes : l'un de directions hercyniennes, modelé sur les lignes tectoniques du tréfonds ancien, l'autre rayonnant, recoupant plus ou moins orthogonalement le premier (1).

Parmi les principales fractures du premier genre, on peut citer celles du Bray, de la Seine, de Fontaine-Raoul; les travaux de A. de Lapparent et de G. F. Dollfus ont montré qu'elles sont dues à la rupture du flanc Nord de plis monoclinaux, bombements qui ont amené à l'affleurement après érosion le Kimeridgien dans le Bray et en face de Rouen, et le Cénomanien à Fontaine-Raoul, où l'on observe une petite « boutonnière » se prolongeant en faille vers le NW jusqu'au N de Montmirail et au SE jusqu'à Beaugency. Les autres failles tertiaires de directions hercyniennes du bassin de Paris, notamment celles de sa partie orientale, ne sont pas suffisamment étudiées pour que l'on puisse affirmer dès maintenant qu'elles proviennent de la rupture de plis monoclinaux, mais il semble bien qu'elles accompagnent des axes anticlinaux.

Ces faits sont encore plus patents dans le Nord du Bassin aquitanien et dans le détroit du Poitou, où Ph. Glangeaud et G. Mathieu ont démontré que les failles de direction armoricaine étaient dues à la rupture de plis monoclinaux, lorsqu'il ne s'agissait pas de la remise en jeu de cassures hercyniennes; le dôme de Saint-Cyprien, entre autres, ressemble beaucoup au Pays de Bray (2).

Toute autre paraît être la genèse des failles rayonnantes, qui se présentent presque toujours comme de simples décrochements verticaux. La très importante ligne de fractures Lurcy-Lévy-Sancerre-Montargis ne se montre liée à aucun anticlinal net et il en est de même de la double faille de la Marne, qui, d'après G. Corroy, correspondrait au contraire à une zone synclinale, d'ailleurs très atténuée, arrêtant certains plis hercyniens et en abaissant d'autres. Le champ de fractures entre Morvan et Loire, que l'on peut rattacher, du moins en partie, au système rayonnant, montre des voussoirs tantôt surélevés, tantôt effondrés, et aucun pli, rompu ou non, ne peut y être décelé.

Il est donc permis de dire que les plus caractérisées des failles orientées suivant le modelé hercynien résultent de la rupture d'axes monoclinaux, tandis que les principales failles rayonnantes sont de simples décrochements verticaux, consécutifs à un froncement périphérique, les cassures ayant devancé la formation de plis bien marqués et l'ayant empêchée. Ce froncement

---

(1) *C. R. som. Soc. Géol. France,* 1943, p, 65-67.

(2) *Bull. Serv. Carte géol. France,* XI, n° 70, 1899, p. 35.

s'observe cependant bien, suivant le cinquième pli de Hébert, axe de l'Huisme de Dollfus, mais il n'est pas monoclinal, et A. Bigot (*Géologie de la Basse-Normandie*, p. 68, 1942) ne le considère que comme un voussoir faillé le long de son flanc Nord (faille rayonnante Écommoy-Nogent-le-Rotrou).

La combinaison des deux systèmes permet d'expliquer des failles complexes en ligne brisée, telles que celles de Mortagne et de Bellême-Perseigne, qui traduisent un conflit entre deux directions, de petits champs de fractures s'observant aux points de rebroussement, au SW de Mortagne et à l'W de Bellême. Ainsi que l'a dit L. Dangeard ([3]), on doit, de plus, tenir compte du fait que les plis hercyniens ont dans cette région une orientation varisque. Il faut noter un certain parallélisme entre les deux accidents qui délimitent une zone abaissée, et une tendance à l'alignement WE de certains tronçons, résultante de poussées orthogonales s'étant exercées en même temps. A la partie occidentale du second accident, l'une des failles de Perseigne paraît due à la remise en jeu d'une rupture hercyniennne (A. Bigot, *loc. cit.*, p. 69).

Dans le centre et l'Est du Bassin de Paris, les failles de Brévonne, de l'W de Soulaines, de Germay, de Gondrecourt-Germisy, sont de direction SW-NE, mais en ces points elles ne représentent nullement les lignes hercyniennes du substratum ancien, presque WE, et sont peut-être dues à la propagation, à partir de la zone bordière sud-orientale, d'une onde de cassure lui étant parallèle et n'ayant affecté que la couverture secondaire. Leur étude de détail n'a pas été entreprise, et il est difficile de dire si elles sont, ou non, liées à des ondulations; celles-ci seraient très faibles et n'auraient rien de commun avec des axes monoclinaux rompus.

Un fait intéressant est que, dans sa partie sud, après le rebroussement de Joinville, la double faille de la Marne cesse d'être subméridienne, pour, en direction de Ferrières et de Blécourt, devenir exactement parallèle à celles de Germay et de Gondrecourt. De toute évidence, les deux tronçons sont contemporains, montrant la simultanéité de la formation des fractures rayonnantes et de la remise en mouvement du tréfonds hercynien probablement consécutif à la principale phase orogénique alpine.

En Lorraine, on trouve un bel exemple de la combinaison des deux systèmes rayonnant et varisque par les deux failles NW-SE, Solgne-SW de Delme et E de Luppy-W de Tincry, barrées à angle droit et réunies vers leurs extrémités nord par la faille Solgne-SW de Luppy.

Un certain nombre de fractures semblent ne pas rentrer dans le cadre de l'un ou l'autre système; parmi elles, celle du N de Trannes à Andelot, presque W-E, est peut-être la résultante des deux mouvements de poussées perpendiculaires qui sont à leur base.

([3]) *Bull. Soc. géol. France*, 5e série, 8, 1938, p. 265-266.

MÉTALLOGÉNIE. — *Découverte de minéraux nickélifères dans le filon plombo-argentifère de Pontpéan (Ille-et-Vilaine).* Note [1] de M. **Henri Vincienne.**

L'étude au microscope de sections polies de minerais, provenant du filon plombo-argentifère de Pontpéan et conservés dans les collections de l'École des Mines, m'a permis d'y déceler la présence de nickel, qui n'avait pas encore été signalé dans ce gisement.

Le filon de Pontpéan a déjà fait l'objet de multiples études, notamment de Fayn, Fuchs, Lebesconte, Lodin, L. De Launay. M. A. Lacroix, dans la *Minéralogie de la France*, en a décrit les minerais métalliques, galène, blende, pyrite, marcasite, et s'est étendu sur les curieuses pseudomorphoses auxquelles a donné lieu la pyrrhotine du gisement.

Ce filon est situé sur le bord méridional du bassin tertiaire de Rennes, à 10^{km} au Sud de cette ville. Orienté presque Nord-Sud, plongeant très fortement vers l'Est, large en moyenne de 2 ou 3^{m}, reconnu sur 1400^{m} en direction et 550^{m} en profondeur, il incruste une fracture nette dans les Schistes de Rennes (Précambrien) et est accompagné au toit par un dyke de diorite altérée dans lequel il pénètre en profondeur et qui représente la forme première du remplissage de la fracture. D'âge probablement hercynien, il a rejoué à l'époque tertiaire et a été disloqué, selon son plan, par une faille post-miocène, appelée par les mineurs *la glaise bleue*, qui a provoqué la formation de brèches et amené le remplissage filonien au contact des terrains miocènes du bassin tertiaire.

Dans les échantillons de l'École des Mines, les minéraux de nickel sont contenus dans des remplissages de calcite, injectant des schistes noirs, graphiteux et luisants, écrasés ou froissés, rappelant tout à fait les salbandes filoniennes. L'aspect de ces remplissages est bréchique : outre les débris du schiste noir, la calcite enrobe des fragments, de petite dimension, d'une roche éruptive complètement altérée, dérivant probablement de la diorite. Elle est accompagnée d'un peu de fluorine et renferme de rares noyaux de galène, de la chalcopyrite en grains fins ou veinules, des enduits d'argent natif, d'argyrose et d'argent rouge; ces différents minerais métalliques peuvent d'ailleurs imprégner directement le schiste froissé.

Les minéraux de nickel remplissent de très fines fissures de la calcite; d'éclat métallique et à reflets par places violacés; ils sont à peine observables à la loupe et n'ont pu être identifiés qu'au microscope par leurs propriétés en lumière réfléchie. Ils consistent en *breithauptite* (antimoniure de nickel), nettement distincte de la nickéline par ses colorations et son polychroïsme en lumière naturelle, et en un terme de la série continue safflorite-rammelsbergite-

---

(1) Séance du 8 mars 1943.

löllingite, que la faiblesse de ses effets d'anisotropie permet d'identifier comme de la *rammelsbergite* (arséniure de nickel). L'analyse partielle du minerai a confirmé ces déterminations, notamment la dernière, et a donné : *nickel* 0,208 %, *cobalt* 0,004 %, montrant donc une infime proportion de cobalt par rapport au nickel.

Bien que la situation exacte de ces brèches nickélifères dans le gisement ne soit pas précisée sur les étiquettes qui accompagnent les échantillons, l'existence d'éléments empruntés à la diorite paraît indiquer qu'elles sont vers le toit du filon.

C'est la seconde fois que des minéraux cobalto-nickélifères sont signalés dans les gisements bretons : M. A. Lacroix a déjà mentionné, en effet, d'après une Note de Cavillier parue en 1787, que la smaltine, avec érythrine, annabergite et probablement chloanthite, a été trouvée, accompagnée de galène, de blende et d'une gangue quartzeuse, à Chatelaudren (Côtes-du-Nord), donc dans un district auquel se rattachent les filons de Trémuson et de la Ville-Ahlen.

La présence de minéraux de nickel, avec traces de cobalt, dans le gisement de Pontpéan, rapproche celui-ci des *filons cobalto-argentifères* des classifications métallogéniques et le place à côté d'autres filons argentifères du groupe BGP, où ont été signalés des minéraux de nickel et de cobalt, notamment à côté des filons de Chatelaudren (Côtes-du-Nord), Pontgibaud (Puy-de-Dôme), La Beaume près de Villefranche (Aveyron), Ceilhes (Hérault), Le Chazelet près de La Grave (Hautes-Alpes), Ar (Basses-Pyrénées), La Carolina (Espagne), Sanct-Andreasberg (Harz), Freiberg (Saxe), Przibram (Bohême), Sarrabus et Flumini Maggiore (Sardaigne), Laurion (Grèce), Ikouno (Japon). Il est probable que les études au microscope de sections polies de minerais permettront d'allonger cette liste. L'association si fréquente du cobalt et de l'argent, avec nickel accessoire, passe donc des gisements classiques, où figurent souvent des métaux, tels que le bismuth et l'uranium, encore voisins de l'étain, aux filons hydrothermaux moins profonds du type BGP. Du fait de sa large répartition verticale, cette association ne semble donc pas pouvoir caractériser un groupe bien individualisé de filons.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de fructosanes dans les Borraginées.* Note de MM. **Henri Belval** et **Lucien Evin**, présentée par M. Marin Molliard.

La famille des Borraginées compte parmi les plus riches en espèces officinales; l'abondance des mucilages leur confère des propriétés adoucissantes bien connues de la médecine populaire. On ne sait rien des glucides qui accompagnent ces substances. Nous avons voulu combler cette lacune.

La grande Consoude (*Symphytum officinale*), qui fait surtout l'objet de ces

premières recherches, est une plante vivace dont la racine pivotante, charnue, recouverte d'une écorce noirâtre, très riche en matières mucilagineuses, peut atteindre jusqu'à 35^{cm} de longueur. L'épuisement par l'eau, ou même par l'alcool faible, fournit des liqueurs épaisses et visqueuses, mais on les défèque facilement par l'extrait de Saturne.

Récoltées en février, avant la reprise de la végétation, les racines renferment, pour 100^{g} de poids frais, 7^{g} environ de glucides, dont 0,15 de sucres réducteurs, 1,70 de saccharose, le reste consistant en produits hydrolysables. La rotation initiale est *lévogyre* malgré la faible proportion de sucres réducteurs; elle le devient davantage encore après saccharification par les acides, les pouvoirs rotatoires passant alors de — 20° à — 74°. Cela seul suffirait pour conclure à coup sûr à la présence de substances lévogyres, de fructosanes, libérant du fructose, exclusivement ou presque, sous l'action des acides. L'allure de l'hydrolyse diastasique ne fait que confirmer ces vues; en utilisant un autolysat de levure inactif sur l'inuline, on observe les phénomènes suivants : pendant les deux ou trois premières heures, la rotation vers la gauche s'accentue rapidement en même temps qu'augmente la proportion de réducteur; l'indice de réduction enzymolytique se situe alors au voisinage de 600; par la suite, l'action de la sucrase se ralentit et se poursuit pendant des semaines tandis que l'indice de réduction ne cesse de croître jusqu'à des valeurs de l'ordre de 1000. C'est ce qui a lieu chaque fois que le saccharose est accompagné de substances du groupe des fructosanes tributaires de la sucrase; dans ce cas, la phase rapide est celle de l'inversion du saccharose.

Aux proportions près, variables évidemment suivant les espèces et surtout suivant les saisons, les quelques Borraginées vivaces que nous avons examinées, Pulmonaire, Cynoglosse, Buglosse, présentent une composition glucidique analogue. Par contre le Myosotis, annuel, ne renferme pas trace de substance lévogyre. C'est d'ailleurs la règle : les Composées annuelles sont elles aussi dépourvues d'inuline.

Les fructosanes de la Consoude sont en février au nombre de deux au moins : l'une, qui fournit avec la baryte un complexe insoluble, se sépare facilement et a comme pouvoirs rotatoires, avant et après hydrolyse, — 35° et — 86° environ; l'autre, dont le complexe barytique est soluble, a été retirée des premières fractions précipitées par l'alcool; ses pouvoirs rotatoires, voisins de — 26° et — 71° avant et après action des acides, la distinguent suffisamment de la précédente. Toutes les deux se transforment lentement au contact de la sucrase. Quant aux dernières fractions, de moins en moins lévogyres, elles contiennent encore des fructosanes qu'il n'a pas été possible de séparer du saccharose.

On rapprocherait volontiers de l'inuline le premier de ces glucides lévogyres, mais sa solubilité dans l'eau l'en écarte sans conteste; il s'agit donc d'une substance originale, nouvelle peut-être dans le groupe des fructosanes, en tout cas jamais signalée encore dans les Dicotylédones, où les seules familles à

fructosanes, Malpighiacées, Composées et Campanulacées, sont inulifères. Le second n'est pas sans analogies avec des substances déjà connues; on ne saurait préciser pour le moment s'il constitue un principe indépendant ou un simple satellite du premier.

Ainsi les Dicotylédones comprennent une nouvelle famille de plantes à fructosanes, famille bien différente des autres par la nature des glucides lévogyres, du principal tout au moins.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Action de l'aneurine sur les cultures de racines et sur les cultures de tissus de Carotte.* Note [1] de M. **Pierre Nobécourt**, présentée par M. Auguste Chevalier.

Nous avons indiqué [2] que nous cultivons depuis 1937, des tissus de Carotte sur le milieu dont nous avons publié la composition précédemment [3]. Le fait que la prolifération se poursuit de façon satisfaisante depuis près de six ans sur ce milieu, qui est dépourvu d'aneurine (vitamine B_1 ou thiamine), prouve que cette substance n'est pas indispensable. Mais on peut se demander si l'aneurine, signalée comme étant, dans certains cas, un facteur de croissance, peut remplacer l'acide indol-acétique dans notre milieu de culture.

Nous avons donc effectué l'expérience suivante : Sur des cultures de la souche de tissus de Carotte que nous entretenons depuis le 6 septembre 1937 sur notre milieu à l'acide indol-acétique et au chlorhydrate de cystéine, nous avons prélevé huit fragments pesant au total 100^{mg} et les avons ensemencés sur ce milieu dans lequel les substances ci-dessus étaient remplacées par de l'aneurine à la dose de 2^{mg} par litre; l'aneurine étant contenue uniquement dans la partie liquide du milieu de culture, liquide qui est stérilisé par filtration sur bougie, ce qui évite toute altération par la chaleur. Au bout de trois mois les huit cultures pesaient ensemble 180^{mg}, ce qui donne un rapport d'accroissement de 1,80 seulement, et elles avaient un aspect brunâtre indiquant qu'elles se nécrosaient. Huit cultures témoins furent faites simultanément à partir des mêmes cultures mères, sur notre milieu primitif. Leur poids total initial était de 105^{mg}; au bout de trois mois, leur poids final était de 1914^{mg}, soit un rapport d'accroissement de 18,23; elles avaient un aspect florissant et continuaient visiblement à proliférer.

Cette expérience établit que l'aneurine ne peut pas remplacer l'acide indol-acétique dans le milieu de culture que nous utilisons pour les tissus de Carotte.

Cependant P. R. White a montré [4] que des tissus provenant de tiges

---

(1) Séance du 31 mai 1943.

(2) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 376.

(3) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 521, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 85, 1938, p. 183.

(4) *Amer. Journ. Bot.*, 26, 1939, p. 59; *Science*, 94, 1941, p. 239.

d'un *Nicotiana* et d'*Helianthus annuus* peuvent être cultivés sur un milieu dépourvu d'acide indol-acétique, à base d'extrait de levure (riche en aneurine) ou simplement à base d'aneurine et de glycine. Nous avons donc essayé également de cultiver les tissus de Carotte sur ces deux sortes de milieux, préparés rigoureusement selon les formules du savant américain.

Sur le milieu à l'extrait de levure, quatre fragments pesant au total 76^{mg} donnèrent des cultures pesant au bout de trois mois 180^{mg}, soit un rapport d'accroissement de 2,43; sur le milieu à l'aneurine-glycine, quatre fragments pesant ensemble 70^{mg} donnèrent des cultures d'un poids final de 153^{mg}, au bout du même laps de temps, soit un rapport d'accroissement de 2,18.

Ainsi les tissus de Carotte ne prolifèrent que d'une façon insignifiante sur ces milieux où ils finissent par se nécroser. Ces tissus se comportent donc d'une manière très différente des tissus de *Nicotiana* et d'*Helianthus*, et, pour eux, l'aneurine, même additionnée de glycine, ou sous forme d'extrait de levure, ne peut remplacer l'acide indol-acétique.

Or les cultures de tissus de Carotte, qui, sur notre milieu à l'acide indol-acétique, se présentent sous l'aspect d'un agrégat de mamelons morphologiquement indifférenciés, donnent parfois naissance à des racines différenciées qui peuvent se développer considérablement tant qu'elles restent attachées aux mamelons qui les ont produites. Mais, si on les sépare de ces mamelons, elles cessent bientôt de s'accroître, ce qui indique que le milieu, dépourvu d'aneurine, est impropre à leur culture. Ceci cadre avec les résultats obtenus par Robbins et Bartley Schmidt ([5]) qui ont montré que l'acide indol-acétique ne peut remplacer l'aneurine pour la culture des racines de Tomate. Le fait que les racines de Carotte peuvent s'accroître tant qu'elles sont adhérentes aux mamelons d'où elles sont issues, s'explique facilement parce que ces mamelons sont, nous l'avons démontré précédemment ([6]), capables de synthétiser l'aneurine.

Par contre nous avons constaté qu'en plaçant ces racines de Carotte isolées dans du liquide de Knop glucosé additionné des éléments oligodynamiques habituels et d'aneurine à la dose de 1^{mg} par litre, le développement se poursuit indéfiniment. Nous en possédons des cultures qui s'accroissent depuis plus de quatre ans. Ce résultat est à rapprocher de ceux de White, qui a cultivé des racines de Carotte sur son milieu au saccharose et à l'extrait de levure ([7]).

D'autre part il arrive parfois que, sur les racines que nous cultivons, se forment de petits mamelons chlorophylliens. Ces mamelons, repiqués sur notre milieu à l'acide indol-acétique, s'y développent en donnant des cultures de tissus morphologiquement indifférenciées.

([5]) *Bot. Gaz.*, 99, 1938, p. 671.
([6]) *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 530.
([7]) *Amer. Jour. Bot.*, 25, 1938, p. 348.

Donc, non seulement les cultures de tissus peuvent donner naissance à des cultures d'organes (racines), mais, inversement, les cultures de racines différenciées peuvent parfois être l'origine de cultures de tissus morphologiquement indifférenciées, chacune de ces sortes de cultures ayant ses exigences particulières : les cultures de tissus de Carotte ayant besoin d'acide indol-acétique et les cultures de racines ne pouvant se perpétuer qu'en présence d'aneurine.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Action des polyols sur la solubilisation des protéines en milieu organique*. Note ([1]) de M. **Jean Loiseleur**, présentée par M. Jacques Duclaux.

I. J'ai signalé les propriétés dissolvantes que possèdent les premiers termes des acides aliphatiques vis-à-vis des protéines ([2]). Ils permettent d'obtenir des solutions vraies où, malgré l'acidité du milieu, la dénaturation ne semble pas totale ([3]). Dans cette solubilisation, l'ionisation du solvant semble être le facteur principal.

L'expérience montre que les polyols, en particulier le glycol, permettent également de préparer des solutions organiques de protéines. Contrairement aux acides précédents, les polyols se prêtent mal à la dissolution directe des protéines desséchées; mais introduits dans une solution aqueuse de protéines, ils entraînent la disparition des réactions de précipitation (par l'alcool, l'acétone, l'acide trichloracétique, l'acide picrique etc.). La dilution par l'eau entraîne aussitôt le retour des précipitations usuelles. Par exemple, 1^{cm^3} d'une solution aqueuse d'ovalbumine à 5 % est additionnée de 500^{cm^3} de glycol. La solution supporte alors l'addition de 2^g d'acide trichloracétique. Vient-on à diluer par de l'eau? la précipitation se produit aussitôt.

II. Contrairement à ce qui se passe avec les acides aliphatiques, la constante diélectrique du milieu protéique est notablement abaissée par l'introduction des polyols. Il en résulte une modification de la dissociation de la protéine, avec prédominance de la forme zwitterion, comme Jukes et Schmidt ([4]) l'ont montré pour les solutions alcooliques.

Pourtant l'abaissement de la constante diélectrique n'est pas un facteur suffisant pour permettre la solubilisation des protéines, puisque des solvants possédant une faible constante, tels que le dioxane (D 2, 2), sont au contraire d'énergiques agents de précipitation.

De fait le pouvoir solvant semble lié à l'existence de plusieurs fonctions

---

([1]) Séance du 17 mai 1943.

([2]) *Comptes rendus*, 191, 1930, pp. 1391 et 1477.

([3]) J.-J. Pérez, P. Grabar et J. Loiseleur, *Ann. Inst. Pasteur*, 68, 1942, p. 428.

([4]) *J. Biol. Chemistry*, 105, 1934, p. 354.

alcooliques sur la même molécule ([5]) en exigeant en même temps la présence de groupes polaires compatibles avec ceux du protéide. Cette hypothèse est appuyée par le fait qu'au point isoélectrique, c'est-à-dire au moment où le nombre des groupes ionisables libres est minimum, la stabilité de la solution diminue et l'on peut assister à la floculation du protéide. Il suffit de ramener la réaction de part et d'autre du point isoélectrique pour solubiliser la protéine. Ce fait est l'indice de la formation d'une association moléculaire entre la protéine et le polyol. Le schéma le plus satisfaisant est d'imaginer une couche de polyol orientée autour de la molécule protéique.

Il en résulte deux procédés pour préparer une solution organique de protéines : l'un, à l'aide des acides aliphatiques, correspond à la combinaison chimique de l'acide avec la protéine; l'autre, avec les polyols, fait appel à une association physique du polyol avec la protéine.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur les pyrophosphatases. Caractères différentiels et classification des pyrophosphatases isodynames.* Note ([1]) de MM. **Jean Roche**, **Nguyen-van Thoai** et Mlle **Jacqueline Durand**, présentée par M. Maurice Javillier.

Les caractères des pyrophosphatases sont moins bien définis que ceux des phosphomonoestérases, et l'on n'a pu, de ce fait, établir jusqu'ici une classification satisfaisante de ces enzymes. Comme des différences dans le pH optimum d'action et dans la sensibilité à des activateurs ou à des inhibiteurs ont rendu possible la distinction entre quatre phosphomonoestérases isodynames (Munemera; Folley et Kay), on pouvait espérer classer les pyrophosphatases en se basant sur les mêmes critères d'individualité. Nous nous sommes attachés à l'établissement d'une classification de ces enzymes, considérant qu'elle doit, d'une part, préciser leur spécificité, et, d'autre part, constituer l'étape de l'étude préliminaire à celle de leur constitution.

Dans une première série de recherches, nous avons mis en évidence dans le foie, l'intestin, le rein, trois pyrophosphatases isodynames, dont les pH optimum d'action sont respectivement égaux à 3, 6-4, 0, à 5, 0-5, 6 et à 7, 8-8, 4, soit à des pH voisins de ceux auxquels les phosphoestérases des mêmes organes exercent leur action optima. Les caractères des enzymes du foie, du rein, de l'intestin présentent certaines différences; leurs pH optimum respectifs ne sont pas identiques et l'activité relative des trois enzymes à ceux-ci est plus ou moins grande, de même que leur stabilité. Signalons par ailleurs que le carac-

---

([5]) On peut rapprocher ici le fait que la présence de plusieurs fonctions alcool confère à une molécule aliphatique (glycérine, acide tartrique) des propriétés solvantes particulières.

([1]) Séance du 21 juin 1943.

tère lyo- ou desmo-enzymatique est lié à la nature de l'organe étudié et non à un type de pyrophosphatase déterminé.

La présence de trois pyrophosphatases isodynames est constante dans les divers organes animaux étudiés, mais elle ne se manifeste que dans des conditions bien définies. Elle peut être mise en évidence soit en faisant varier le mode d'extraction (autolyse plus ou moins intense), soit en réalisant l'hydrolyse enzymatique en la présence ou en l'absence d'activateurs spécifiques. Ainsi l'emploi du couple : cystéine + ion Fe^{++}, fortement activateur à pH 7,4, faiblement à pH 5,6 et sans action aux pH inférieurs à 5,0, permet de déceler l'existence simultanée de trois pyrophosphatases dans le foie. Ces enzymes sont présents dans de très nombreux tissus animaux et végétaux, comme l'ont montré nos observations et celles, ne portant en général que sur l'une des pyrophosphatases, de Bauer, de Fleury et Courtois, de Giri, de Munemura, de Nguyen-van Thoai.

Aux différences de pH optimum d'action correspondent des caractères d'activation et d'inhibition propres à chaque enzyme. A cet égard, nous avons établi une distinction très nette entre les pyrophosphatases *acides* et les pyrophosphatases *alcalines*. Dans des extraits d'organes soumis à une dialyse prolongée dans des conditions de pH telles que la dissociation spontanée des enzymes en apophosphatase et cophosphatase est réduite au minimum, la *pyrophosphatase* alcaline *est activée à* pH 7,4-8,4 *par les ions de métaux divalents :* Ca^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Zn^{++}, *tandis que les pyrophosphatases* acides *sont insensibles aux mêmes ions métalliques au-dessous de* pH 5,0, *à ceci près que* Fe^{++} *est inhibiteur dans cette zone de* pH [2].

Dans le cas des pyrophosphatases *alcalines*, les pourcentages d'activation par ces ions sont très différents d'un organe à l'autre. Le foie fournit les préparations les plus fortement activables; les extraits de muqueuse intestinale sont beaucoup moins sensibles et les préparations rénales, particulièrement celles obtenues par la technique d'Albers, ne le sont presque pas. Ces différences tiennent sans doute à l'affinité particulière de chaque apoenzyme spécifique d'un organe pour les ions métalliques, ou à l'aptitude propre de chaque apoenzyme à modifier les propriétés catalytiques de ces ions.

En résumé, il existe dans les organes animaux trois types de pyrophosphatases isodynames, dont le pH optimum d'action et les caractères d'activation et d'inhibition sont particuliers. En outre, les pyrophosphatases des divers types présentent, selon leur origine, des différences de sensibilité aux modificateurs de l'action enzymatique tenant probablement à la nature des apoenzymes protéiques propres à chaque organe.

---

(2) De nouvelles recherches, actuellement en cours, sont nécessaires pour préciser si l'activation des pyrophosphatases par les métaux est susceptible de présenter un caractère additif ou concurrentiel, comme tel est le cas pour certains d'entre eux considérés en tant qu'activateurs de la phosphomonoestérase *alcaline* (Cloetens, Massart et Dufait).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la constitution de la vitamine A, dite cyclisée.* Note de MM. **Paul Meunier**, **Raymond Dulou** et Mlle **Andrée Vinet**, présentée par M. Maurice Javillier.

En 1932 (1), l'on a reconnu que la vitamine A, traitée par l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique, subit une transformation, traduite essentiellement par l'apparition d'une structure fine, dentelée, de la courbe d'absorption ultraviolette, succédant à la bande unique de l'axérophtol. Cette modification spectrale évoqua l'idée d'une *cyclisation*, et, depuis cette date, le produit d'un traitement quelconque de la vitamine A est appelé *vitamine A cyclisée*, si son spectre d'absorption présente trois bandes à 345, 368 et 390 mμ, et s'il donne encore la réaction de Carr et Price. Mais aucune formule n'a été suggérée pour ce composé, si ce n'est par Heilbron et ses collaborateurs (2), dont l'hypothèse d'une structure hydronaphtalénique substituée n'a d'ailleurs jamais été retenue. En 1940, Embree et Schantz (3), après avoir indiqué que la vitamine A_2 est susceptible de fournir par *cyclisation* le même produit que la vitamine A_1, ne proposent aucune formule pour ce composé, décelé seulement par son spectre. Le fait que ce même corps apparaît également au cours du traitement de la vitamine A par le $SbCl^3$ (4) nous a engagés à chercher dans le mécanisme même de la réaction de Carr et Price, que l'un de nous vient d'interpréter (4), une hypothèse sur la constitution de la vitamine A dite cyclisée.

Tant que dure la réaction colorée, la molécule d'axérophtol est le siège d'une mésomérie intense entre les deux formules limites suivantes :

H^3C CH^3 CH^3 CH^3 $CH^2\oplus$ $\overline{O}—R$ $[SbCl^3]$ $\leftrightarrow$ H^3C CH^3 CH^3 CH^3 CH^2 $\oplus$ 4 CH^3 CH^3

l'une (celle de gauche), où les cinq doubles liaisons conjuguées sont dans la position primitive, l'autre (celle de droite), où celles-ci sont décalées d'un chaînon carboné. Lors de l'introduction d'un solvant donateur d'électrons qui fait cesser cette mésomérie et la réaction colorée, la molécule libérée sous ce dernier état est instable et l'on peut supposer qu'elle va reprendre sa neutralité électrique en perdant un proton du carbone stable 4. Ce dernier sera repris par l'anion —O—R encore disponible. On obtiendrait ainsi un carbure

(1) Edisbury, Gillam, Heilbron et Morton, *Bioch. Journ.*, 26, 1932, p. 1164.

(2) Heilbron, Morton et Webster, *ibid.*, p. 1194.

(3) *Journ. of Biol. Chem.*, 132, 1940, p. 619.

(4) P. Meunier, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 470.

d'hydrogène à 6 doubles liaisons conjuguées

H^3C CH^3 CH^3 CH^3 CH^2

CH^2

Nous considérons ce carbure comme la vitamine A, *dite cyclisée (qui n'est alors que la vitamine déshydratée)*, pour les raisons qui suivent :

a. On connaît déjà, parmi les caroténoïdes, un corps à six doubles liaisons conjuguées, la dihydro-α-crocétine, dont les bandes d'absorption ultraviolette sont extrêmement voisines de celles de la vitamine A, dite cyclisée, soit 386, 365 et 347 mμ dans le chloroforme ([5]).

b. Nous avons appliqué à un concentré de vitamine A (insaponifiable de foie de requin) la méthode qui a permis à R. Kuhn et Hoffer ([6]) d'obtenir un diène par déshydratation du β-cyclo-géraniol :

H^3C CH^3 CH^2OH $\xrightarrow{-H^2O}$ H^3C CH^3 CH^2

CH^3 CH^3

La bromuration par PBr^3, puis le traitement par KI en solution acétonique fournit par extraction éthérée un produit en tous points identique à la vitamine A, dite cyclisée par ses propriétés spectrales et sa réaction au trichlorure d'antimoine. La méthode de Zéréwitinoff indique une perte importante d'hydrogène actif (alcoolique) au cours de cette opération. Enfin l'ozonisation fournit une quantité appréciable de formol, provenant du méthylène terminal et identifié par la recoloration du réactif de Grosse-Bohle et le haut point de fusion de son précipité dimédonique (au-dessus de 170°).

La genèse chimique de la vitamine A_1, dite cyclisée, que nous venons d'établir, permet d'interpréter de façon identique la prétendue cyclisation de la substance dite *vitamine* A_2 à partir de la nouvelle formule proposée pour celle-ci par Karrer et ses collaborateurs ([7]). Là encore on obtient par déshydratation un produit à 6 doubles liaisons conjuguées, dont on s'explique alors que les propriétés spectrales soient identiques à celles de la vitamine A_1 dite *cyclisée* [cf. ([3])].

Pour les substances ainsi dénommées, nous proposons le nom d'*axérophtène* qui ne fera pas état d'une cyclisation qui n'intervient pas.

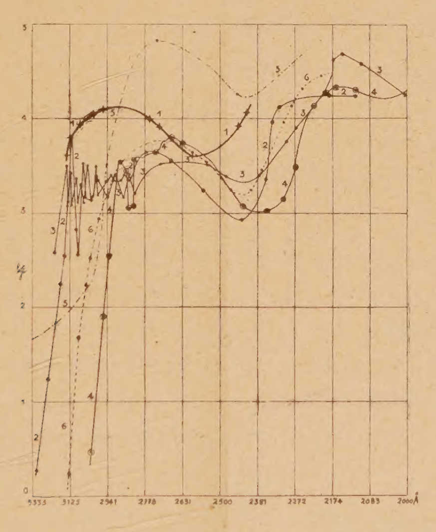
([5]) Voir R. A. Morton, *The application of absorption spectra*, 1 vol., Londres, 1935.
([6]) *Ber. d. D. Chem. Ges.*, 67, 1934, p. 357.
([7]) P. Karrer, Geiger et Bretscher, *Helv. Chim. Acta*, 24 E, 1941, p. 161.

CHIMIE PHARMACEUTIQUE. — *Sur le spectre d'absorption ultraviolet de l'ibogaïne.* Note (¹) de MM. **Vincent Brustier, Daniel Vincent** et Mlle **Irène Sero.**

Les premières recherches chimiques sur les principes actifs de *Tabernanthe iboga* Baill. (Apocynacées) ont été publiées presque en même temps par Dybowski et Landrin (²) d'une part, par Haller et Heckel (³) d'autre part; ils en retirèrent un alcaloïde, nommé *ibogaïne* par les uns, *ibogine* par les autres, auquel ils attribuèrent les formules brutes $C^{26}H^{33}N^{3}O$ et $C^{26}H^{33}N^{2}O^{2}$.

Il nous a paru intéressant d'essayer d'apporter quelques éclaircissements sur la constitution moléculaire de cet alcaloïde par l'étude de son spectre d'absorption U. V.

Nous avons examiné successivement les spectres d'absorption U. V. de l'ibogaïne cristallisée (extraite et purifiée par nous) et d'une ibogaïne cristallisée provenant du laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris, en utilisant des solutions N/1000 et N/10000 dans l'alcool absolu (⁴).



1, ibogaïne; 2, quinoléine (H. Fischer); 3, isoquinoléine (H. Fischer); 4, indol (H. Fischer); 5, tryptophane (Castille); 6, yohimbine (H. Fischer).

Ces deux ibogaïnes cristallisées ont un spectre absolument identique, qui présente une bande dans l'U. V. moyen, d'une largeur de 380 Å (convention-

(¹) Séance du 16 juin 1943.
(²) *Comptes rendus*, 133, 1901, p. 748.
(³) *Comptes rendus*, 133, 1901, p. 850.
(⁴) PF 148-150°; pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ −48°,38′.

nellement, nous définissons la largeur d'une bande par les longueurs d'onde limitant deux points où le coefficient d'extinction est approximativement la moyenne arithmétique de la somme des valeurs des coefficients maximum et minimum) : elle s'étend de λ 2710 Å à λ 3090 Å. Son maximum est situé à λ 2950 avec une valeur de ε 13885; son minimum correspond à 2560 Å pour une valeur de ε 4102. A partir de 2500 Å l'absorption paraît unilatérale, à moins qu'il n'y ait l'amorce d'une bande très large dont le maximum très élevé serait situé dans l'U. V. lointain que nous ne pouvons enregistrer dans les conditions de notre expérience.

En vue de l'interprétation, l'examen du spectre ainsi défini suggère les deux observations suivantes : d'une part, ce spectre rappelle de façon frappante celui de la quinoléine, dont il représente une simplification; d'autre part, en raison de réactions chimiques, on est autorisé à le rapprocher des spectres de l'indol et du tryptophane.

1° Le spectre de l'ibogaïne apparaît comme une simplification de celui de la quinoléine ou de l'isoquinoléine.

Les bandes fines ou étroites et large de ces deux substances étant fusionnées dans le spectre de l'ibogaïne en une seule bande large.

Si le maximum d'intensité et le minimum sont cependant plus élevés pour l'ibogaïne, cela est dû vraisemblablement à ce que le noyau quinoléique ou isoquinoléique est lié à d'autres groupements atomiques.

2° Les recherches chimiques sur la constitution de l'ibogaïne, dues à Raymond-Hamet, indiquent la présence dans la molécule de cet alcaloïde d'un noyau indolique ([5]).

Nous sommes donc ainsi amenés à comparer le spectre de l'ibogaïne à ceux de l'indol et du tryptophane. L'allure générale des trois courbes est la même, mais le spectre de l'ibogaïne est nettement décalé vers les grandes longueurs d'onde; l'intensité de l'absorption est plus grande que pour l'indol en particulier. Le spectre de l'indol ne conditionne donc pas essentiellement celui de l'ibogaïne. Si un noyau indolique entre dans la constitution moléculaire de cet alcaloïde, son rôle est minime. En effet, si son influence se manifestait efficacement, en même temps que celle d'un autre chromophore, en l'espèce le noyau quinoléique ou isoquinoléique, nous aurions probablement un spectre intermédiaire, comme c'est le cas pour l'yohimbine.

L'influence spectrale du noyau indolique n'apparaît pas, parce que celui-ci est associé au reste de la molécule totale, de telle façon que certaines de ses propriétés sont masquées. D'ailleurs nous avons remarqué que la réaction d'Hopkins et Cole donnée par l'ibogaïne est loin d'être instantanée; elle ne se produit qu'au bout de 20 heures; le chauffage ne l'accélère pas. Ceci serait donc un argument supplémentaire en faveur d'une liaison complexe du noyau

([5]) *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 9, 1942, p. 620.

indolique aux autres groupements atomiques existant dans la molécule d'ibogaïne.

Nous conclurons donc que, le spectre d'absorption U. V. de l'ibogaïne cristallisée étant conditionné essentiellement par celui de la quinoléine, on peut émettre l'hypothèse de l'existence, dans la molécule d'ibogaïne, d'un noyau quinoléique ou isoquinoléique; cela reste à confirmer par voie chimique. Quant au noyau indolique, dont la présence paraît indiquée par des réactions chimiques, il n'intervient vraisemblablement dans l'absorption de l'ibogaïne qu'en produisant seulement une augmentation de l'intensité de cette absorption; il ne joue donc dans le phénomène total qu'un rôle très accessoire. Ce fait se rencontre fréquemment lorsqu'il s'agit d'alcaloïdes dont la molécule est formée de la réunion de deux fragments aromatiques plus ou moins volumineux : le spectre ne représente pas la somme des constituants, mais est déterminé essentiellement par l'un d'eux.

A $16^h 15^m$ l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à $16^h 30^m$.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1943.

Les ultravirus des maladies animales, par Constantin Levaditi, P. Lépine et J. Verge, en collaboration avec J. Bailly, L. Balozet, G. Blanc, P. Bonèt-Maury, A. Boquet, J. Bridré, G. Curasson, A. Donatien, E. Dujardin-Beaumetz, G.-M. Findlay, P. Goret, P. Grabar, M. Guérin, M. Guillot, H. Jacotot, J. Lafforet, F. Lestoquard, J. Levaditi, Ch. Oberling, A. Paillot, A. Staub, A. Urbain, H. Velu, J. Vieuchange. Paris, Librairie Maloine, 1943; 1 vol. $24^{cm},5$.

Arthur de Bretagne, par Claude Bernard. Deuxième édition publiée par Jean-Marie Le Goff. Paris, J.-B. Baillère et fils, 1943; 1 vol. 23^{cm} (présenté par M. L. Guillet).

Bibliothèque de philosophie scientifique. *Les grands problèmes de la métallurgie moderne*, par Léon Guillet. Paris, Flammarion, 1943; 1 vol. 19^{cm}.

Les fondements biologiques de la géographie humaine. Essai d'une écologie de l'Homme, par Max Sorre. Paris, Librairie Armand Colin, 1943; 1 vol. $25^{cm},5$ (présenté par M. E. de Martonne).

Analyse des vins, par Paul Jaulmes. Montpellier, Librairie Coulet, Dubois et Poulain; 1 vol. 22^{cm}.

Mémoires du Muséum national d'histoire naturelle. Nouvelle série, Tome XVII, Fascicule unique (*Texte* et *Atlas*). *Géographie physique et géologie du Cameroun occidental*, par Bernard Gèze. Paris, Éditions du Muséum, 1943; 2 vol. $27^{cm},5$.

Arago, par Maurice Daumas. Paris, Gallimard, 1943; 1 vol. $20^{cm},5$.

Observatoire Jarry-Desloges. Sétif. *Observations des Surfaces planétaires Mars-La Lune-Jupiter*. Fascicule IX. Année 1924. Abbeville, Imprimerie F. Paillart, 1942; 1 vol. 25^{cm}.

Service hydrographique de la Marine. *Les bases astronomiques de la formule harmonique utilisée pour le calcul des marées*. Traduit du Mémoire de WALTER HORN. Publié dans *Archiv der Deutschen Seewarte und des Marine observatoriums*. Vol. 61, n° 8. Imprimerie S. E. M., 1943; 1 fasc. 24^{cm}.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1943.

Positions aréographiques pour l'année 1924. *Chenaux sombres des « mers » martiennes*, par G. FOURNIER. Extrait des *Observations des Surfaces planétaires*, fasc. IX, année 1924. Abbeville, F. Paillart, 1942; 1 brochure 25^{cm}.

Comité National français de géodésie et géophysique. Section d'hydrologie scientifique. *Instructions hydrologiques destinées aux Ingénieurs et Agents des Services publics et des entreprises privées, aux Géologues, Hygiénistes, Explorateurs, Colons, etc.* Paris, 1940; 1 vol. 21^{cm}.

Union géodésique et géophysique internationale. Comité National français. Section d'hydrologie scientifique. *Commission du bassin de la Seine*. Cahier n° 1. *Le maximum annuel de la Seine à Paris*, par VLADIMIR FROLOW. Paris, 1941.

Hydraulique générale. Tome II, par LÉOPOLD ESCANDE. Préface de M. CH. CAMICHEL. Toulouse, Édouard Privat, 1943. 1 vol 24^{cm} (présenté par M. Ch. Camichel).

Institut de mécanique de la Faculté des Sciences de Paris. *Leçons sur les fluides visqueux*, par HENRI VILLAT. Recueillies et rédigées par JULIEN KRAVTCHENKO. Paris, Gauthier-Villars, 1943; 1 vol. 25^{cm}.

Le hasard et les nombres premiers, par PIERRE POIRIER. Paris, Gauthier-Villars, 1943; 1 fasc. 24^{cm}.

Société des Amis d'André-Marie Ampère. *Correspondance du Grand Ampère*, publiée par LOUIS DE LAUNAY. Volume III. Paris, Librairie-Imprimerie Gauthier-Villars, 1943; 1 vol. 24^{cm} (présenté par M. Ch. Fabry).

Manuel de paléontologie végétale, par LÉON MORET. Paris, Masson et Cie, 1943; 1 vol. 25^{cm},5 (présenté par M. Ch. Jacob).

Manuel de paléontologie animale, par LÉON MORET. Paris, Masson et Cie, 1943; 1 vol. 25^{cm},5 (présenté par M. Ch. Jacob).

Géologie stratigraphique, par MAURICE GIGNOUX. Paris, Masson et Cie, 1943; 1 vol. 25^{cm},5.

Questions actuelles de géophysique théorique et appliquée, par EDMOND ROTHÉ. Paris, Gauthier-Villars, 1943; 1 vol. 25^{cm} (présenté par M. Ch. Maurain).

Faune de l'Empire français. I. *Orthoptéroïdes de l'Afrique du Nord*, par LUCIEN CHOPARD. Paris, Librairie Larose, 1943; 1 vol. 28^{cm},5.

Bôdas de Oiro cientificas de Antonio Cabreira e VII Centenário da Tomada de Tavira. Dupla celebração pelo Instituto Antonio Cabreira. Lisboa, 1942; 1 vol. 26^{cm}.

Ministère de la production industrielle et des communications. Mémoires pour servir à l'explication de la carte géologique détaillée de la France. *Introduction à l'étude mécanique des déformations de l'écorce terrestre*, par JEAN GOGUEL. Paris, Imprimerie nationale, 1943; 1 vol. 32^{cm},5 (présenté par M. Ch. Jacob).

FIN DU TOME DEUX-CENT-SEIZIÈME.